

27 SEP 2005

10/551036

Helsinki 6.5.2004

ETUOIKEUSTODISTUS
PRIORITY DOCUMENT

REC'D 27 MAY 2004

WIPO

PCT



Hakija
Applicant

M-real Oyj
Espoo

Patenttihakemus nro
Patent application no

20030490

Tekemispäivä
Filing date

01.04.2003

Kansainvälinen luokka
International class

D21H

Keksinnön nimitys
Title of invention

"Menetelmä kuitukoostumuksen valmistamiseksi"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims, abstract and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Marketta Tehikoski
Marketta Tehikoski
Apulaistarkastaja

Maksu 50 €
Fee 50 EUR

Maksu perustuu kauppa- ja teollisuusministeriön antamaan asetukseen 1027/2001 Patentti- ja rekisterihallituksen maksullisista suoritteista muutoksineen.

The fee is based on the Decree with amendments of the Ministry of Trade and Industry No. 1027/2001 concerning the chargeable services of the National Board of Patents and Registration of Finland.

Osoite: Arkadiankatu 6 A
P.O.Box 1160
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

Puhelin: 09 6939 500
Telephone: + 358 9 6939 500

Telefax: 09 6939 5328
Telefax: + 358 9 6939 5328

BEST AVAILABLE COPY

Menetelmä kuitukoostumuksen valmistamiseksi

Esillä oleva keksintö koskee patenttivaatimuksen 1 johdannon mukaista menetelmää kuitukoostumuksen valmistamiseksi.

5

Tällainen koostumus käsittää yleensä kasveista peräisin olevia huokoisia kuituja sekä synteettisiä, sähköä johtavia polymeerejä, ja se valmistetaan polymeroimalla sähköä johtavia polymeerejä kuitujen sekaan.

- 10 Paperit ja paperituotteet, jotka sisältävät sähköä johtavia polymeerejä, ovat tunnettuja patenttikirjallisuudesta. Niinpä US-patenttijulkaisussa 5 421 959 on esitetty paperista ja sähköä johtavasta polymeeristä koostuva komposiitti, joka soveltuu käytettäväksi esim. primaaristen tai sekundaaristen paristojen elektrodina, antistaattisena pakkausmateriaalina ja sähkömagneettiselta säteilyltä suojaavissa tuotteissa. Komposiitti valmistetaan
- 15 upottamalla paperi liuokseen, joka sisältää sähköä johtavan, konjugoidun polymeerin esiasteen (prekursorin), joka tällöin imeytyy paperiin, minkä jälkeen paperi lämpökäsitellään polymeerin muodostamiseksi paperin päälle.

- DE-hakemusjulkaisussa 19826800 on puolestaan kuvattu turvapaperi, joka sisältää sauva-
 20 maisia pigmenttejä tai läpinäkyviä polymeerejä, jotka johtavat sähköä. Pigmentit tai polymeerit voidaan sekoittaa paperiin lisäämällä ne kuitusulppuun paperikoneen perälaatikossa, jolloin ne saadaan tasaisesti jaetuksi paperimassaan.

- EP-hakemusjulkaisussa 1 139 710 on esitetty sähkömagneettiselta säteilyltä suojaava
 25 tapetti, joka valmistetaan päällystämällä tapettipaperi seoksella, joka sisältää matriisipolymeerin, sähköä johtavan polymeerin sekä näiden kanssa sekoitetut lisäaineet.

- Tunnetuissa paperituotteissa polymeerit ovat varsin löyhästi kiinnittyneinä kuitumatriisiin. Kun polymeeri sekoitetaan mekaanisesti kuitujen kanssa, polymeeri tarttuu heikosti
 30 kuituihin, koska polymeeri on yleensä hydrofobinen ja kuidut ovat hydrofilisiä. Polymeroimalla paperiin imeytettyä esipolymeeriä saadaan polymeeri ensisijaisesti saostetuksi kuitujen päälle, koska esipolymeeri tunkeutuu vain vähäisessä määrin paperin valmiin kuituverkon sisälle, jolloin polymerointi tapahtuu kuituverkon päällä. Kun paperi puolestaan päällystetään kerroksella, joka sisältää sähköä johtavaa polymeeriä, sähköä

johtava polymeeri ei kiinnity suoraan selluloosakuituihin vaan pikemminkin matriisi-
 polymeeriin, jolloin sähköä johtava polymeeri jää tuotteen pintaan ja irtoaa siitä
 päällystyskerroksen mukana. Esillä olevan keksinnön yhteydessä olemme todenneet, että
 käytännön valmistusprosessin ja tuotteiden käytön kannalta on tärkeää, että sähköä johtava
 5 polymeeri tarttuu hyvin selluloosakuituihin. Kuiduista irtoava polymeeri vaikeuttaa
 kierto-vesien talteenottoa ja kierrättämistä paperikoneella ja vastaavasti heikentää tuotteen
 toimivuutta ajan myötä. Niinpä paperikoneella on teknisesti mielekäästä valmistaa sähköä
 johtavaa paperia tai kartonkia vain, jos polymeeri on tarttunut kuituihin niin lujasti, ettei
 tuotteen sähköjohtavuus laske alle detektorin paperikoneen olosuhteissa polymeerin
 10 huuhtoutumisen takia.

US-patenttijulkaisusta 5 211 810 tunnetaan mikroaaltouuneissa tapahtuvaan paistamiseen
 soveltuva pakkaus, joka sisältää kuituja, joiden pinnalle on saostettu sähköäjohtavaa
 polymeeriä. Polymerointi on suoritettu *in situ* vahvan mineraalihapon, nimittäin 1N
 15 suolahapon, läsnä ollessa. Mitään mainintaa kuitujen tai niistä valmistettujen tuotteiden
 sähköjohtavuudesta julkaisusta ei ole löydettävissä.

Tunnettuun ratkaisuun liittyy huomattavia epäkohtia. Niinpä polymerointiolosuhteiden
 seurauksena merkittävä osa polymeeristä on homopolymeroitunut liuokseen. Tämä
 20 homopolymeeri erottuu reaktioseoksesta. Lisäksi US-patentissa kuvatuissa olosuhteissa
 käytetyn mineraalihapon alhainen pH on haitallinen selluloosa- ja lignoselluloosakuitujen
 ominaisuuksille. Niinpä happo modifioi esim. selluloosan amorfisia alueita. Kun pH laskee
 alle kahden, kuitutuote on lujuuspotentiaaliltaan huomattavasti heikentynyt. Alhainen pH
 sarveistaa kuitua ja kuidun veden pidätyskyky heikkenee. Tällainen sarveistunut kuitu
 25 vaatii myös huomattavasti enemmän jauhatusenergiaa. Kuidut ovat myös jäykempiä.
 Alhaisen pH-käsittelyn vaikutus vastaa lähes sellun kuivatusta.

Keksinnön tarkoituksena on saada aikaan uudenlainen paperi- tai kartonkituote, joka
 sisältää sähköä johtavia polymeerejä, jotka ovat kiinnittyneet niin hyvin kuituverkkoon,
 30 etteivät ne ole olennaisesti poispestävissä. Tällä tarkoitetaan esillä olevassa keksinnössä
 sitä, että tuotteen sähköjohtokyky on palautettavissa, vaikka se saattaisi väliaikaisesti
 heikentyä, kun douppausaine liukenee vesipesussa.

Keksinnön mukaan polymeeri kiinnitetään irrallisiin, huokoisiin luonnonkuituihin ennen kuin niistä muodostetaan kuiturata paperi- tai kartonkikoneella. Koostumus voidaan valmistaa siten, että huokoiset kuidut saatetaan läheiseen kosketukseen sähköä johtavan polymeerin kanssa vesipitoisessa väliaineessa, sähköä johtavien polymeerien annetaan
 5 kiinnittyä kuituihin, jolloin saadaan kuitukoostumus, jossa polymeeri on niin voimakkaasti sitoutunut kuituihin, ettei se ole olennaisesti poispestävissä vedellä. Haluttaessa kuitukoostumus otetaan talteen.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä sähköä johtavan polymeerin polymerointi suoritetaan
 10 huokosissa kuiduissa "in situ". Tähän päästään imeyttämällä huokosiin kuituihin ensin polymeroitava monomeeri ja johtavan polymeerin douppausaine, joiden annetaan muodostaa suola. Tämän jälkeen lisätään polymerointireaktion aikaansaava katalyytti tai hapetusaine, jolloin douppattu monomeeri polymeroituu kuitujen sisällä ja kuitujen päällä ja kiinnittyy kuituihin. Olennaista keksinnölle on tällöin se, että douppausaineena käytetään
 15 orgaanista sulfonihappoa, jonka annetaan ensin imeytyä käsiteltäviin kuituihin, minkä jälkeen reaktioseokseen tuodaan polymeeriä vastaavaa monomeeria, joka saatetaan polymeroitumaan ja kiinnittymään kuitujen pinnalle ja etenkin kuitujen sisälle.

Täsmällisemmin sanottuna keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista se,
 20 mikä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

Keksinnöllä saavutetaan huomattavia etuja. Niinpä keksinnön avulla saadaan aikaan seos, jota voidaan käyttää johtavan verkoston muodostamiseen paperi- ja kartonkiradassa. Vaihtelemalla sähköä johtavan polymeerin määrää päästään valitulle johtavuustasolle, joka
 25 on esimerkiksi $10^4 - 10^{11}$ ohm/neliö, tyypillisesti noin $10^4 - 10^8$ ohm/neliö. Kun neliövastus on 10^8 ohm tai sitä alhaisempi, tuote voidaan helposti erottaa johtamattomasta tuotteesta. Sisällyttämällä johtava verkosto paperiin tai kartonkiin voidaan saada aikaan useita erilaisia funktioita, jotka johtavuustason mukaan liittyvät antistaattisiin sovelluksiin, tunnistetietojen tallentamiseen, turvamerkintöihin jne.

30 Etenkin keksinnön mukaan saadaan aikaan kuitutuote, jonka sähkönjohtavuus säilyy pitkiä ajanjaksoja ja jonka retentio viiralla on hyvä. Koostumuksen ja vastaavasti kuituradan valmistuksen yhteydessä kiinnittymätöntä polymeeriä siirtyy vain vähäisessä määrin jäte- ja kiertovesiin.

- Kun sähköä johtava polymeeri tarttuu hyvin kuituihin esim. jo paperikoneen perälaatikossa, polymeeri saadaan myös tasaisesti ja homogeenisesti jaetuksi läpi koko kuitumateriaalin. Tästä on se etu, että hyvään johtavuuteen päästään pienemmällä polymeerimäärällä, kuin tilanteessa, jossa polymeeri on esim. dispergoituneessa muodossa kuitujen välissä. Kuten alla esitettävistä esimerkeistä käy ilmi, jo 10 paino-%:lla polyaniliinia (kuitujen massasta) voidaan aikaansaada hyvä sähköjohtavuus, joka on luokkaa 10^4 Ohmia.
- 10 Keksinnön mukaiset modifioidut selluloosa- tai lignoselluloosakuidut ovat käytettävissä sellaisinaan, eli ne voidaan ottaa talteen, kuivattaa ja sekoittaa johonkin toiseen matriisimateriaaliin, tai niitä sisältävästä sulpusta voidaan muodostaa kuituratoja ilman kuitujen erotusta ja talteenottoa. Sähköä johtavat kuidut voidaan yhdistää erilaisiin kuitutuotteisiin, kuten papereihin, kartonkeihin, kuitulevyihin (esim. MDF- ja HDF-levyt) sekä muihin
- 15 puristustuotteisiin, kuten muottipuristeisiin. Niistä voidaan myös valmistaa komposiittituotteita esim. kesto- ja kertamuovien kanssa sekä yhdistettyinä mineraalisiin täyteaineisiin ja rakennusaineisiin. Keksinnön mukaan on siten mahdollista esim. valmistaa rakennuslevyjä, jotka on tunnistettavissa sähköisen mittauksen avulla.
- 20 Orgaanisilla douppausaineilla on mahdollista douppata sähköä johtava polymeeri ilman, että kuitudispersion pH-arvoa tarvitsisi laskea alle kahden. Tällä tavalla voidaan välttää kuidun sarveistuminen ja muodostettavan arkin lujuuden heikkeneminen. Lisäksi orgaaninen happo, etenkin aromaattinen sulfonihappo, voidaan valita käsiteltävän kuidun mukaan siten, että sähköä johtava polymeeri saadaan sitoutumaan kuituihin.
- 25 Keksintöä ryhdytään seuraavassa lähemmin tarkastelemaan yksityiskohtaisen selityksen ja muutaman sovellutusesimerkin avulla.
- 30 Esimerkeissä viitataan oheisiin kuvioihin, jotka käsittävät mikroskooppikuvia, joissa on esitetty polyaniliini-käsitellyn kuidun poikkileikkaus jolloin kuvista näkyy, miten polyaniliini on tunkeutunut kuidun sisään eri vastaionien läsnä ollessa.

Kuvioissa 1 ja 2 on esitetty tolueenisulfonihapolla (TSA) doupatulla polyaniliinilla käsitellyn kuidun poikkileikkaus 200-kertaisena suurennoksena (kuvio 1) ja vastaavasti 500-kertaisena suurennoksena;

Kuvioissa 3 ja 4 on esitetty vastaavat mikroskooppikuvat dodekyylibentseenisulfonihapolla (DBSA:lla) doupatusta polyaniliinista ja
 5 kuvioissa 5 ja 6 suolahapolla doupatusta polyaniliinista (vastaesimerkki).

Keksinnön mukainen kuitukoostumus käsittää huokoisista luonnonkuiduista koostuvan substraatin, johon on kiinnittynyt sähköä johtavia polymeerejä. Kuten yllä todettiin, sähköä
 10 johtavien polymeerien pitoisuus tulee olla riittävä, että substraatin resistiviteetti (pinta-resistiviteetti) saadaan alennetuksi tasolle 10^{11} ohm, mieluummin sen alle, edullisesti tasolle 10^8 ohm, haluttaessa jopa tasolle 10^4 ohm. Polymeeriä voidaan siksi lisätä kuitumäärään nähden noin 0,1 – 150 paino-%, edullisesti noin 1 – 100 paino-%. Edullisesti sähköä johtavan polymeerin määrä on noin 5 – 70 %, erityisen edullisesti noin 7,5 – 50 %,
 15 kuitumateriaalin kokonaispainosta.

Keksinnön mukaan polymeerit ovat kiinnittyneet kuiduista koostuvaan substraattiin niin, etteivät ne ole oleellisesti poispestävissä. Tämän seurauksena ne eivät joudu esim. paperi- tai kartonkikoneen lyhytkiertovesiin.

20

Yleisesti edellytetään esillä olevassa ratkaisussa, että sähköä johtavia polymeerejä sisältävien kuitujen johtavuus vesipesun jälkeen on palautettavissa olennaisesti alkuperäiselle tasolle, vaikka polymeerien vastaioni huuhtoutuisi pois vesipesun seurauksena. Edullisesti sähköä johtavien polymeerien johtavuus on palautettavissa tasolla, joka on
 25 korkeintaan 3 dekadia alkuperäistä heikompi (eli pintaresistiviteetti kolme dekadia suurempi). Sähkönjohtavuuden palauttamiseen voidaan käyttää samaa vastaionia tai jotain toista ainetta, kuten alla tarkemmin selostetaan.

Tyypillisesti korkeintaan noin 20 p-%, edullisesti alle noin 10 p-% tai jopa alle noin 5 p-%,
 30 sähköä johtavista polymeereista on poispestävissä vedellä pH-arvossa $7 \pm 0,3$ ja 25 °C:n lämpötilassa per pesukerta. Vesipesussa kuidut liotetaan ja sekoitetaan vedessä yllä mainitussa pH-arvossa ja lämpötilassa ja noin 10 minuutin jälkeen vesi poistetaan ja kuidut erotetaan ja kuivatetaan.

Douppausaineen ja kiinnittämisolosuhteiden mukaan sähkön johtavuus (pintaresistiivisyytenä ilmaistuna) voi laskea douppausaineen poishuuhtoutumisen seurauksena noin 4 – 8 kertaluokkaa 6 vesipesun jälkeen, esim. arvosta 10^4 arvoon 10^8 Ohm.

- 5 Kuitujen sähkönjohtavuus voidaan määrittää muodostamalla kuitususpensiosta yhtenäinen kuitukerros, imemällä vesi pois alipainesuodatuksella ja kuivattamalla kuitukerros korkeintaan $50\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa ennen mittausta (ks. alla esitettävät esimerkit 7 ja 8). Sähkönjohtavuus voidaan myös määritellä standardimenetelmällä (esim. SCAN C26:76) valmistetusta arkista.

10

- Jotta johtava polymeeri saataisiin kiinnittymään kuituihin niin, ettei se ole poispestävissä, kuitujen tulee koostua huokoisista luonnonkuiduista, jotka ovat erillisten ja irtonaisten kuitujen muodossa ennen kuin niistä valinnaisesti muodostetaan yhtenäinen kuitumatriisi. Polymeerien esiasteiden – esim. monomeerin ja douppausaineen muodostaman suolan –
 15 annetaan ensin tunkeutua kuitujen huokosiin (kuitujen sisälle), ja tämän jälkeen suoritetaan polymerointireaktio, jolloin polymeerit saadaan kiinnitetyiksi näihin kuituihin, sekä niiden pinnalle että niiden sisälle. Kun erillisistä ja irtonaisista kuiduista muodostetaan esim. paperi- tai kartonkikoneella kuitumatriisi, joka käsittää yhtenäisen kuitukerroksen esim. paperin tai kartongin muodossa, päästään tilanteeseen, jossa sähköä johtava polymeeri on
 20 tunkeutunut kuituihin ja pääosa polymeeristä sijaitsee kuitumatriisin sisällä. Tämän seurauksena polymeeri on homogeenisesti jakautunut kuitukerrokseen. Homogeenisella jakautumisella tarkoitamme tällöin sitä, että paperin tai kartongin pintaresistiviteetti paikan funktiona vaihtelee korkeintaan noin 10 %, edullisesti korkeintaan noin 5 %.

- 25 Kuitumatriisin muodostava radan neliöpaino on yleensä noin $5 - 700\text{ g/m}^2$, tyypillisesti noin $20 - 500\text{ g/m}^2$, esimerkiksi noin $30 - 150\text{ g/m}^2$ paperin kohdalla, ja $80 - 300\text{ g/m}^2$ kartongin kohdalla.

- 30 Keksinnössä käytettävät huokoiset kuidut ovat selluloosakuituja, lignoselluloosakuituja, viljakasvien selluloosakuituja, viljakasvien pentosaania, puuvillakuituja, Abaca-hamppukuituja, siisalkuituja, ramiekuituja, pellavakuituja, ruokohelpikuituja tai juuttikuituja. Erityisen edullisesti luonnonkuituina käytetään yksi- tai monivuotisista kasveista kuiduttamalla saatavaa selluloosa- tai lignoselluloosamassaa, kuten kemiallista massaa tai mekaanista massaa tai kemimekaanista massaa. Kemiallisista keitto-

menetelmistä voidaan mainita sulfaattikeitto, jatkettu sulfaattikeitto, sulfiittikeitto, polysulfidikeitto, organosolv-keitot (esim. Milox-keitto) sekä soodakeitto. Mekaanisista kuidutusmenetelmistä tärkeimpiä ovat hionta (GW), painehionta (PGW), hiertäminen (TMP) ja jauhaminen (RMP) sekä kemimekaanisista CTMP- ja CMP-menetelmät. Massa
5 voi olla valkaistua tai valkaisematonta.

Käytettäville huokoisille kuiduille on ominaista, että ne kykenevät absorboimaan ainakin painoaan vastaavan määrän vettä (ennen kuin niihin imeytetään polymeeriä ja/tai sen esiastetta). Sopivimmin käytettävät kuidut ovat sellaisia, jotka absorboivat 1,5 – 20-kertaa
10 oman painonsa verran vettä. Yleensä kuitujen koko on noin 0,01 – 10 mm. Tavoitellun vedenpoistotehokkuuden mukaan ne jälkijauhetaan yleensä suotaautuvuuteen, joka on 80 – 650 ml CSF, edullisesti noin 120 – 560 ml CSF. Kuidut ovat ”erillisiä ja irrallisia”, mikä tarkoittaa sitä, että niitä voidaan prosessoida kuivina fluffi-tilassa. Verrattuna tunnettuihin ratkaisuihin, joissa polymeeriä kiinnitetään kankaisiin, keksinnöllä saavutetaan huomattavasti parempi homogeenisuus.
15

”Sähköä johtavalla polymeerilla” tarkoitetaan tässä keksinnössä itsenäisesti sähköä johtavia polymeerejä (engl. inherently conductive polymer, ICP), jotka on ns. doupattu (seostettu, käsitelty) varauksenkuljettajien (aukkojen ja elektronien) aikaansaamiseksi.
20 Näistä voidaan myös käyttää nimitystä ”johdepolymeeri”. Kaikille sähköä johtaville polymeereille on yhteistä pääketjun konjugoidut kaksoissidokset (vuorottelevat yksöis- ja kaksoissidokset, delokalisoitu pii-elektronisysteemi), jotka mahdollistavat varauksenkuljettajien liikkumisen. Sähköä johtavilla polymeereilla on sekä ionista että elektronista johtavuutta, mitä voidaan hyödyntää eri sovelluksissa. Sähköä johtavien polymeerien
25 johtavuus voi vaihdella säädeltävästi alueella eriste...metallinen johtavuus. Yleensä polymeeri katsotaan sähköä johtavaksi, jos sen resistiviteetti on korkeintaan 10^{11} ohmia (pintaresistiviteettinä).

Sähköä johtava polymeeri voi olla kuituihin sidottuna sekä sähköä johtavassa että sähköä johtamattomassa muodossa. Alla esitettävissä patenttivaatimuksissa esiintyvällä termillä
30 ”sähköä johtava polymeeri” tarkoitetaan siksi myös tarkasteluajankohtana sähköä johtamatonta polymeeriä, joka kuitenkin voidaan saattaa sähköä johtavaan tilaan esim. sopivalla douppausainekäsittelyllä.

Sähköä johtavana polymeerinä käytetään polyaniliinia, polypyrrolia, polyasetyleeniä, polyparafenyleeniä tai polytiofeeniä tai näiden johdannaisia tai seoksia. Johdannaisista voidaan etenkin mainita edellä mainittujen polymeerien alkyyli- ja aryylijohdokset sekä kloori- ja bromi-substituoidut johdokset. Voidaan myös tarpeen mukaan lisätä sähköä johtavia partikkeleita, kuten grafiittia tai hiilimustaa.

Keksinnössä polyaniliini on varsin edullinen. Aniliinipolymeerissä monomeerinä on aniliini tai sen johdannainen, jonka tyypiatomi on sitoutunut pääsääntöisesti seuraavan yksikön bentseenirenkaan para-aseman hiileen. Substituoidun polyaniliini voi esiintyä eri muodoissa, joista johdepolymeerisovelluksiin yleensä käytetään ns. emeraldiinimuotoa, jolle on tyypillistä kirkkaan, smaragdinvihreä, mistä sen nimi johtuu.

Sähköisesti neutraali polyaniliini voidaan saattaa johtavaksi polyaniliini-kompleksiksi douppaamalla. Keksinnössä käytettävät douppausaineet voivat vaihdella laajasti ja voivat olla sellaisia jotka ovat yleisesti tunnettuja konjugoitujen polymeerien douppauksessa sähköjohtavaan tai puolijohtavaan muotoon.

Protonihapot ovat tunnettuja douppausaineita johdepolymeerialalla, kuten viitteissä J.-C. Chiang ja Alan G. MacDiarmid sekä viitteessä W. R. Salaneck esitetään:

- o Chiang et al., Synth. Metals (1986) 13:193-205
- o MacDiarmid et al., Papers from the 6th European Physical Society Industrial Workshop Eur. Phys. Soc.
- o Salaneck et al., Synth. Metals (1986) 13:291-297 No Month Available.

Tällaiset douppausaineet sisältävät orgaanisia happoja, sekä niiden johdannaisia, joista esimerkkeinä voidaan mainita sulfonihapot, pikriinihappo, n-nitrobentseenihappo, dikloorietikkahappo ja polymeerihapot. Haluttaessa voidaan käyttää useampaa kuin yhtä douppausainetta.

Edullisesti douppaukseen käytetään funktionaalista happoa, kuten sulfonihappoa, erityisesti aromaattista sulfonihappoa, joka sisältää yhden aromaattisen renkaan tai kaksi fuusioitunutta rengasta, jolloin ainakin yhdessä renkaassa voi olla polaarinen tai polaariton substituentti, kuten funktionaalinen ryhmä (esim. hydroksyyli-ryhmä) tai hiilivetyketju, kuten 1-20 hiilen alkyyliketju. Esimerkkeinä mainittakoon alkyylibentseeni-sulfonihapot ja

dialkyylibentseenisulfonihapot (joissa alkyyli sisältää 1 – 20 hiiliatomia), muut haaroittuneet bentseenisulfonihapot, fosforihapon aromaattiset diesterit, jne.

Etenkin voidaan mainita

5

MSA't (metyylisulfonihapot),

Etyylisulfonihapot

BSA't (bentseenisulfonihapot)

TSA't (tolueenisulfonihapot)

10 DBSA't (dodekyylibentseenisulfonihapot)

Etyylibentseenisulfonihapot

PSA't (fenolisulfonihapot eli hydroksibentseenisulfonihapot)

CSA't (kamferisulfonihapot)

AMPSA (2-akryloamido-1-propaanisulfonihappo)

15 vinyylisulfonihapot

isofaalisulfonihappo ja sen esterit

PPA (fenyylifosfiinihapot)

fosfonietikkahappo,

DIOHP (bis(2-etyyliheksyylietyfosfaatti))

20 klooribentseenisulfonihapot

pyridiinisulfonihapot

anisidiinisulfonihapot

aniliinisulfonihapot

kinoliinisulfonihapot

25 naftaleenisulfonihapot

sulfosalisyylit

fosfonihapot

30

Polymeerihapoista esimerkkinä voidaan mainita polymeerit, jotka ovat päätefunktionaalisia sulfonyyhapoilla [polystyreeni (PSSA), polyolefiinit, polyetylenioksidi, polyvinyylit], sekä sulfonoidut polyparafenyleenit ja sulfonoidut aromaattiset polyamidit sekä muut vastaavankaltaiset.

Edullisia happoja ovat dodekyylibentseeni-sulfonihappo (DBSA), kamferisulfonihappo, para-tolueenisulfonihappo ja fenolisulfonihappo.

5 Polyaniliinikompleksien valmistusta on selostettu yksityiskohtaisesti esimerkiksi EP-hakemusjulkaisuissa 545 729 ja 582 919 ja FI-hakemuksissa 932557, 932578 ja 940626, joiden sisältö liitetään tähän hakemukseen viitteen omaisesti.

10 Keksinnön edullisen sovellutusmuodon mukaan sähköä johtavan polymeerin douppausaine valitaan siten, että sähköä johtavan polymeerin lähtöaineen (monomeerin) ja douppausaineen muodostama suola on liukeneva polymeerin kiinnittämisessä käytettävään väliaineeseen, joista esimerkkinä mainittakoon etenkin vesi. Tämä koskee erityisesti tapausta, jossa sähköä johtava polymeeri kiinnitetään kemiallisella keitolla valmistettuun kuituun.

15 Pinta-aktiivisia ja/tai hydrofobisia ominaisuuksia omaavia douppausaineita voidaan käyttää silloin, kun käsiteltävä kuitu sisältää ligniiniä, vaikka niiden sähköä johtavan polymeerin lähtöaineen kanssa muodostama suola olisikin niukkaliuokoinen väliaineeseen. Tämän tyyppisiä kuituja ovat mekaanisesta massanvalmistuksesta saatava lignoselluloosakuidut. Esimerkkinä douppausaineesta mainittakoon dodekyylibentseenisulfonihappo (DBSA).

20 Monomeerisen yhdisteen polymeroimiseksi vastaavaksi sähköä johtavaksi polymeeriksi käytetään yleensä hapettavia aineita. Hapetusaineista edullisia ovat moniarvoiset metallisuolat, kuten rauta(III):n suolat, sekä peryhdisteet, kuten peroksidit, perhapot, persulfaatit, perboraatit, permanganaatit, perklooraatit sekä kloraatit, nitriitit ja kinonit.

25 Hapettavan yhdisteen määrä suhteessa monomeeriin on yleensä 10:1 – 1:1, erityisen edullisesti noin 5:1 – 2:1 (paino-osuuksina) tai 4:1 – 1:1 mooliosuuksina (hapetin/monomeeri).

30 Polyaniliini voidaan kiinnittää kuituihin sekä sähköä johtavassa että sähköä johtamattomassa muodossa. Polyaniliinin saattamiseksi johtavaan muotoon se on douppattava vastaionilla. Erityisen edullista on kiinnittää polyaniliini kuituihin sähköä johtavassa muodossa, koska voidaan olettaa, että polyaniliinin sitoutuminen tapahtuu ainakin osittain douppausaineen välityksellä, kuten alla selostetaan lähemmin.

Keksinnön mukaan aikaansaatavan kuitukoostumuksen sähköinen resistiviteetti on yleensä noin $50 - 10^8$ ohm.

5 Tuote voidaan valmistaa saattamalla huokoiset kuidut läheiseen kosketukseen sähköä johtavan polymeerin muodostavan monomeerin kanssa sopivassa väliaineessa, etenkin vesipitoisessa väliaineessa. Veden ja vesiliuosten lisäksi voidaan käyttää orgaanisia, polaarisia ja polaarittomia liuottimia. "Läheisellä kosketuksella" tarkoitetaan sitä, että kuituja ja polymeerin monomeerista esiastetta ja/tai polymeerin douppausainetta sisältävää lietettä sekoitetaan tehokkaasti, jotta monomeeri ja/tai douppausaine saataisiin tehokkaasti 10 jaetuksi kuitumateriaaliin. "Vesipitoisella väliaineella" tarkoitetaan tällöin sekä vettä että vesiliuoksia, joihin kuidut on lietetty. Tyypillisesti vesilietteen sakeus on $0,1 - 50$ % (paino/paino), edullisesti noin $0,5 - 30$ ja etenkin noin $0,7 - 20$ %. Vesifaasiin voidaan tämän jälkeen liuottaa polymeroitavan, sähköä johtavan aineen vastaioni tai vastaavasti monomeeri. Douppausaineen määrä vaihtelee monomeerin määrän mukaan. Yleensä 15 monomeeria on noin $0,1 - 200$ % kuidun määrästä, tyypisesti noin $1 - 150$ p-%, edullisesti noin $5 - 120$ p-% ja etenkin noin $10 - 100$ p-%. Yleensä vastaionin määrä voi olla ekvimolaarinen monomeerin määrän kanssa, mutta se voi myös olla noin monomeerin moolimäärä ± 30 %.

20 Lämpötila on yleisesti yli 0°C , mutta alle huoneenlämpötilan. Tyypillisesti lämpötila on noin $1 - 18^\circ\text{C}$, edullisesti noin $2 - 15^\circ\text{C}$.

Vastaioni on yleensä hapan, ja kuitujen ja polymeerin/monomeerin yhteensaattamisessa vesifaasi on pH-arvoltaan sopivimmin selvästi hapan, edullisesti pH on alle 5, erityisen 25 edullisesti yli 2. Liian alhaiset pH-arvot voivat vaikuttaa epäedullisesti kuitujen mekaanisiin ominaisuuksiin, mistä syystä edullinen pH-alue on noin $2 - 5$, sopivimmin $2 - 3$.

Kuten yllä todetaan, keksinnön mukaan monomeerin ja douppausaineen muodostama 30 yhdelmä (kompleksi tai suola) saatetaan ensin kuitujen sekaan, minkä jälkeen monomeeri polymeroidaan, millä polymeeri kiinnitetään kuituihin, niin ettei se huuhtoudu pois paperinvalmistuksen vaativissa olosuhteissa. Huokoisten kuitujen ja vastaavasti sähköä johtavan polymeerin affiniteettia keskinäiseen sitoutumiseen parannetaan ottamalla huomioon esim. seuraavat seikat:

- a) Vastaionin tyyppi,
- b) Monomeerin ja vastaionin muodostaman suolan liukoisuus
- c) Monomeerin ja vastaionin konsentraatio sekä
- 5 d) Kuitutyyppi

Jälkimmäistä kohtaa on jo käsitelty edellä: huokoisten kuitujen ja sähköä johtavan polymeerin keskinäisen sitoutumisen affiniteetin kasvattamiseksi sähköä johtavan polymeerin polymerointireaktio suoritetaan vesipitoisessa väliaineessa, joka sisältää

10 huokoisia kuituja, jotta polymeroinnin kautta muodostunut polymeeri saataisiin kiinnitetyksi huokosiin kuituihin. Tyypillisesti sähköisesti johtavaksi polymeeriksi polymeroitava monomeeri ja douppausaine saatetaan ensin reagoimaan keskenään suolan tai kompleksin muodostamiseksi vesipitoisessa liuoksessa, tämä saatetaan kosketuksiin huokoisten kuitujen kanssa ja sen annetaan tunkeutua huokosiin, minkä jälkeen monomeeri

15 polymeroidaan kuiduissa, jolloin saadaan homogeenisesti kuitumassaan jakautunutta polymeeriä. Monomeerin ja polymerointikatalyytin reaktio voidaan suorittaa kuitujen läsnäollessa. Douppausaine voidaan jopa lisätä ennen monomeeriä, jolloin sen (eli douppausaineen) annetaan imeytyä kuituihin ennen monomeeriä. Tällä ratkaisulla voidaan entisestään parantaa monomeerin ja sitä kautta polymeerin kiinnittymistä kuituihin.

20

Douppausaineen valinnassa pyritään tilanteeseen, jossa huokoisten kuitujen ja sähköä johtavan polymeerin keskinäisen sitoutumisen affiniteetti on mahdollisimman suuri. Esillä olevassa keksinnössä on todettu, että douppausaineen valinta riippuu selluloosa-kuidun pinnasta. Yhden edullisen sovellutusmuodon mukaan huokoisten kuitujen ja sähköä

25 johtavan polymeerin affiniteettia keskinäiseen sitoutumiseen kasvatetaan valitsemalla kuidut, joiden pinta on ainakin osittain peittynyt ligniinillä. Kyseessä on tällöin mekaanisen massan tai kemimekaanisen massan kuidut, joiden pinnassa on esim. välilamellikerroksesta peräisin oleva ligniini. Ligniinissä on tunnetusti fenyyl- ja fenolirakenteita, jolloin edulliseksi on havaittu, että douppausaineessa on alifaattisia

30 hiilivetyrakenteita, jotka kasvattavat douppausaineen hydrofobista luonnetta. Suoritetuissa kokeissamme olemme todenneet, että mekaanisen massan kuituihin saadaan polyaniliini sitoutumaan varsin hyvin käyttämällä douppausaineena dodekyylibentseenisulfonihappoa tai sentapaista yhdistettä, jossa on yli neljän hiilen, edullisesti noin 5 – 20 hiiliatomin, alkyyl- tai dialkyylisivuketju(t) aromaattiseen ryhmään liittyneenä. Näyttää siltä, että on

mahdollista kasvattaa sitoutumista järjestämällä sitoutumispintoihin vierekkäisiä alifaattisia hiilivetyrakenteita ja aromaattisia hiilivetyrakenteita.

5 Alla esitetyissä esimerkeissä on myös käytetty tavallista kemiallista massaa (valkaistua havusellua, joka on keitetty sulfaattimenetelmällä). Tällaisen massan pinnoissa on suuremmassa määrin selluloosasta tai hemiselluloosasta peräisin olevia alifaattisia anhydroheksoosi- tai anhydropentoosiketjuja, joilla on tyypillisesti alifaattinen luonne. Näihin sitoutumisen edistämiseksi on edullista käyttää douppausainetta, joka on alkyylibentseenisulfonihappoja hydrofiilisempi, eli jossa on korkeintaan alempi
10 alkyyliryhmä aromaattisen renkaan substituenttina. Renkaassa voi sen sijaan olla funktionaalisia ryhmiä, jotka kasvattavat aineen hydrofiilisyyttä. Tämän mukaisesti yllä mainituista douppausaineista erityisen edullisia ovat para-tolueenisulfonihappo ja vastaavat. Tässäkin tapauksessa näyttäisi douppausaineen ja kuitujen sitoutumiskohtiin muodostuvan vierekkäisiä alifaattisia ja vastaavasti aromaattisia hiilivetyrakenteita.

15

Keksinnön mukaisia, sähköä johtavia selluloosa- tai lignoselluloosakuituja käytetään edullisesti sähköä johtavien paperi- tai kartonkituotteiden valmistamiseen. Kuidut voidaan ottaa talteen valmistuksen jälkeen, kuivattaa ja käyttää halutussa käyttökohteessa kuivassa muodossa tai uudelleen lietettyinä. Keksinnön mukaisen käsittelyn jälkeen kuidut voidaan
20 viedä siirtää paperin- tai kartongin valmistukseen. Kuidut johdetaan tällöin sopivimmin eteenpäin vesipitoisessa sulpussa ja sekoitetaan muihin kuituihin esim. paperikoneen perälaatikkoon. Olennaista on, että sekoittamalla keksinnön mukaisia kuituja sellaisten tavanomaisten kasvipohjaisten kuitujen kanssa, jotka eivät sisällä sähköä johtavan, polymeerikomponentin, saadaan sähköä johtava kuitukoostumus, joka sisältää sähköä
25 johtavan komponentin tasaisesti jakautuneena. Yleensä keksinnön mukaisia kuituja lisätään kuitutuotteen kuiva-aineesta noin 1 – 50 paino-%, edullisesti noin 2 – 30 paino-%. Valmistettaessa tuote paperi- tai kartonkikoneella saadaan kuitumatriisi, johon sähköä johtava polymeeri on varsin tasaisesti jakautuneena.

30 Valmistettavia tuotteita voidaan käyttää ESD-sovelluksiin tai turvamerkintöjen muodostamiseen.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksintöä. Niistä käy myös tarkemmin ilmi keksinnön edullisten sovellutusmuotojen yksityiskohdat:

YHTEENVETO ESIMERKEISTÄ

5 Työssä polymeroitiin aniliinia jauhetun havuselluloosakuidun läsnä ollessa käyttämällä eri vastaioneja. Työn tarkoituksena oli ensisijaisesti kiinnittää polymeroinnissa syntyvä polyaniliini kuidun pintaan ja tämän jälkeen valmistaa polyaniliiniabsorboiduista kuiduista elektronisesti sähköä johtavaa paperia.

10 Työssä käytetyt lähtöaineet olivat vesi, aniliini, dodekyylibentseenisulfonihappo (A), p-tolueenisulfonihappo (B), sitruunahappo (C), ammoniumpersulfaatti (Degussa) ja jauhettu havusellu (TKK). Työ suoritettiin emulsiopolymerointina viiden litran lasikolvissa, jota jäähdytettiin jäävesihauteella niin, että eksotermisen reaktion lämpötila saatiin pysymään vakiona koko reaktion ajan. Polymerointi suoritettiin samalla tavoin kaikilla kolmella vastaionilla.

15

Vertailun vuoksi käytettiin myös suolahappoa vastaionina.

Sellusulppu, jonka sakeus oli 5-30 %, lisättiin veteen niin, että muodostui kuidun suhteen 1 %:nen seos (esim. 30 g kuitua 3000 g:ssa vettä). Tähän liuotettiin vastaionia (A,B tai C) 20 vastaava moolimäärä kuin aniliinia. Aniliinin lisäys 10 – 100 p-% kuidun määrästä (esim. 3 g). Jäähdytetään seos < 10 °C. Hapettimena toimi (7,4 %:nen) APS-vesiliuos, jossa APS:ia oli 1,03 kertaa aniliinin moolimäärä. Lisättiin hapetin vähitellen noin 3 tunnin aikana seokseen, minkä jälkeen annettiin lämpötilan nousta huoneenlämpöön.

25 Syntyneestä polyaniliini-sellukuitu-vesi-seoksesta emävesi erotettiin sentrifuugilla. Tuote lietettiin kerran veteen ja fuugattiin uudelleen, jolloin APS-suolojen jäännökset saatiin pestyä pois. Valmis pesty tuote lähetettiin TKK:lle paperiarkkien valmistusta varten. Suodatinpaperin pinnalle suodatetut ja kuivattujen kuitujen pintaresistiivisyydet olivat seuraavat:

30

PAN-DBSA 100 % kuidun määrästä: $10^{\exp 3}$ Ohmia

PAN-DBSA 10 % kuidun määrästä: $10^{\exp 4}$ Ohmia

PAN-TSA 10 % kuidun määrästä: $10^{\exp 7}$ Ohmia

PAN-TSA 25 % kuidun määrästä: $10^{\exp 4}$ Ohmia

PAN-TSA 50 % kuidun määrästä: 10exp3 Ohmia

PAN-sitruunahappo 10 % kuidun määrästä: 10exp5...11 Ohmia

(PAN = polyaniliini)

5

Oheisista mikroskooppikuvista näkyy PAN-käsitellyn kuidun poikkileikkaus eli se kuinka pani on tunkeutunut kuidun sisään eri vastaionien läsnä ollessa. Kuviot 1, 3 ja 5 ovat 200-kertaisia suurennoksia vastaioneilla tolueenisulfonihappo (TSA), dodekyylibentseenisulfonihappoa (DBSA) ja vastaesimerkkinä HCl. Kuvio 2, 4 ja 6 ovat
10 puolestaan 500-kertaisia suurennoksia.

Kuvien perusteella näyttää seuraavalta: DBSA muodostaa veteen liukenemattoman suolan aniliinin kanssa, jolloin PAN jää pinnalle ja partikkeleina osaksi kuitujen väliin. TSA liukoisena aniliinisulolana impregnoituu erittäin hyvin kuiturakenteen sisään. HCl
15 muodostaa myös liukoisen suolan, mutta pani jää selväksi kerrokseksi kuidun pinnalle. Varsinaisesti kuidun sisällä eli lumenissa ei puolestaan PANia juurikaan näy minkään vastaionin kanssa. Voidaan siis todeta, että sen lisäksi, että väkevän suolahapon kaltainen mineraalihappo sarveistaa kuituja, se jättää polyaniliinin kuidun pinnalle, kun taas
20 orgaaninen douppausaine mahdollistaa polyaniliinin polymeroinnin kuidun sisälle. Tämän seurauksena polyaniliini pysyy paremmin kuiduissa myös vaikka niihin kohdistetaan mekaanista kulutusta.

VTT:llä mitatut pintaresistiivisyydet mitattiin laitteella, joka mittaa sähköön vastuksen näytteen pinnalle asetetun kahden rinnakkaisen 6,5 cm pitkän metallitangon välistä. Tangot
25 ovat 4 cm etäisyydellä toisistaan. Mittausjännite johtavalla alueella <10exp5 Ohmia on 10V ja alueella >10exp5 Ohmia 100 V.

Vastaionin ja kuidun välisen retention ja siihen johtavien mekanismien ollessa vielä tässä vaiheessa epäselviä tehtiin lisää polymerointeja sekä sellukuituun että ligniinipitoisiin
30 kuituihin TMP-rejekti ja TMP/GW-kuitu. Nämä polymeroinnit tehtiin vastaavasti kuin aikaisemmat sillä erotuksella, että vastaioneina toimivat fenolisulfonihappo (PSA), kamferisulfonihappo (CSA) ja metaanisulfonihappo (MSA). Tuotteet pestiin suodattamalla ja liettämällä ne uudelleen veteen. Suodatuksen yhteydessä valmistettiin suodatuskakku suoraan reaktioseoksesta ja kolmannen ja kuudennen pesun jälkeen. Tuotetta pestiin

kunnes pH oli noussut yli 6:een. Kuivista suodatuskakuista mitattiin pintaresistiivisyydet ja sulpuista otetuista näytteistä analysoitiin valomikroskooppilla polymeerin tarttuminen kuituun KCL:ssa. Mikroskooppikuvat on esitetty liitteessä II. Yhteenveto eri vastaioneilla ja kuiduilla tehdyille käsittelyille on esitetty taulukossa I.

5

TAULUKKO I. Aniliinin polymerointi eri vastaioneilla sellu- ja ligniinipitoisten kuitujen läsnä ollessa.

Ligniinipitoinen kuitu : TMP-rejekti tai TMP/GW-kuitu					
	<u>DBSA</u>	<u>TSA</u>	<u>PSA</u>	<u>CSA</u>	<u>MSA</u>
	tmp	Tmp	Tmp (tmp/gw)	Tmp	Tmp/gw
Aniliinisuolo	<u>Kiinteä</u>	Vesiliukoinen	Vesiliukoinen	Vesiliukoinen	Vesiliukoinen
Värireaktio Vihreäksi	2 - 4 h	> 12 h	10 min -> 1 h (10 - 50 min)	4 - 6 h	3 - 8 h
Aniliinin konsentraatio	0,25 %	0,08%	0,17% (0,25%)	0,18 %	0,5 %
PH alku			2	2	2,57
Pesuja -> pH 6	9	8	6	6	7
Alku: kakun resistiivisyys, Ω	10exp4	10exp4	10exp4 (10exp3)	10exp5	10exp3
Resistiivisyys 3 pesua, Ω	10exp4		10exp5...6 (10exp4)	10exp7	10exp5
Resistiivisyys 6 pesua, Ω	10exp5	10exp8	10exp7 (10exp5...6)	10exp12	10exp6...7
Kiinni kuidussa*	2...3	2	2 (1)	2	2
<u>Sellukuitu</u>					
Värireaktio Vihreäksi	3 h	4 h	3 h	4 h	6 h
Aniliinin konsentraatio	0,13 %	0,32 %	0,25 %	0,25 %	0,25 %
PH alku		1,66	1,83	1,71	2,9
Pesuja -> pH 6	5	12	10	8	7
Alku: kakun resistiivisyys, Ω	10exp4... 5	10exp4	10exp4	10exp4	10exp4
Resistiivisyys 3 pesua, Ω		10exp4	10exp5	10exp6	10exp6
Resistiivisyys 6 pesua, Ω	10exp12	10exp5	10exp7	10exp7	10exp9
Kiinni kuidussa*	3...4	1	1	1	1

10

* Kuituun kiinnittyminen on arvioitu mikroskooppikuvista asteikolla 1 = kuidun sisällä, 2 = osittain kuidussa, 3 = pinnalla kiinni, 4 = polymeeri irrallaan väleissä

15

Taulukossa I esitettyjen reaktioiden lisäksi tehtiin reaktiot käyttämällä vastaionina rikkihappoa. Reaktiot tehtiin kahdella eri aniliini-vastaionikonsentraatiolla, jolloin saatiin reaktio sekä veteen liukenemattomalla että liukenevalla aniliinisulalla.

TAULUKKO II. Aniliinin polymerointi käyttämällä rikkihappoa (H_2SO_4) vastaionina ja kuidun läsnä ollessa reaktioseoksessa.

	TMP/GW-kuitu	Sellukuitu	Sellukuitu
Aniliinisuoala	Vesiliukoinen	Vesiliukoinen	Kiinteä
Värireaktio	2 h	1,5 h	10 minuuttia
Vihreäksi	keltainen -> vihreä	sininen -> vihreä	
Aniliinin konsentraatio	0,25 %	0,25 %	13 %
PH alku	2,85	2,88	2,08
Pesuja -> pH 6	9	9	17
Alku: kakun resistiivisyys, Ω	10exp4	10exp4	10exp3
Resistiivisyys 3 pesua, Ω	10exp5	10exp5	10exp3
Resistiivisyys 6 pesua, Ω	10exp7	10exp7	10exp4
Kiinni kuidussa*	2 ja 4	1	1 ja 3, Sisällä ja pinnalla

* Kuituun kiinnittyminen on arvioitu mikroskooppikuvista asteikolla 1 = kuidun sisällä, 2 = osittain kuidussa, 3 = pinnalla kiinni, 4 = polymeeri irrallaan väleissä

- 5
- 10 Taulukon II mukaiset reaktiot osoittivat, että suolan liukoisuus voi olla myös suolan konsentraatiosta kiinni. Kokeiden tarkoituksena oli osoittaa, että veteen liukenematon aniliini-vastioni-suola ei tartu yhtä hyvin kiinni kuituun kuin vesiliukoinen suola. Tämän osoittamisessa kuitenkin epäonnistuttiin, koska liukenemattoman suolan määrä verrattuna käsiteltävään sellukuituun oli yli kymmenkertainen. Muissa reaktioissa on käytetty
- 15 aniliinia maksimissaan 25 % kuidun määrästä. Näin jouduttiin tilanteeseen, jossa polyaniliinia oli niin paljon, että sen peseminen kuidun seasta oli hankalaa. Lisäksi suuri rikkahappopitoisuus on saattanut muuttaa kuidun rakennetta ennen aniliinin polymeroitumista.
- 20 Oheisissa taulukon I esimerkeissä vain DBSA-aniliini-suola on veteen liukenematon myös pienissä pitoisuuksissa. Kiinteän olomuotonsa ja suuren molekyyliarakenteensa sekä dodekyylibenseenisulfonihapon (DBSA) pinta-aktiivisen luonteen vuoksi polyaniliinin tunkeutuminen sellukuituun oli heikko. Ligniiniä sisältävä kuitu puolestaan sisältää myös useita eri tyyppisiä aktiivisia ryhmiä, joihin jopa pitkäketjuisen dbsa:n on ollut helpompi
- 25 kiinnittyä.

Vesiliukoisilla aniliini-vastaioneilla kuituun kiinnittyminen ja veden mukana kuituun impregnoituminen on ollut helpompaa. Lisäksi sellukuituun impregnoituminen on

helpompaan kuin ligniiniä sisältävään kuituun, johtuen ligniinin sekä kemiallisesta että fysikaalisesta luonteesta.

5 Pelkästään sekoitettaessa polyaniliinia kuidun sekaan (esimerkki 13:sta 25 % kuidun määrästä polyaniliinia sekoitettu sellukuituun) polyaniliini ei pääse impregnoitumaan kuidun sisään kunnolla. Näin ollen polyaniliini on huomattavasti helpommin pestävissä pois kuituseoksesta kuin seoksesta, jossa polyaniliini on valmistettu kuidun läsnä ollessa.

10 Sähköä johtavan kuitutuotteen johtavuuteen voidaan vaikuttaa kuitutyypillä (sellu tai ligniinipitoinen), vastaionin valinnalla (vesiliukoinen/ kiinteä, vastaionin koko ja muoto), aniliini-vastaioni-suolan määrällä kuidun suhteen sekä niukkaliukoisien suolan ollessa kyseessä suolan konsentraatiolla reaktioseoksessa. Jälkikäsitellyssä voidaan vaikuttaa lähinnä käytetyn pesuveden ja pesukertojen määrällä, jolloin osa vastaionista huuhtoutuu veden mukana pois tuotteen näin dedouppaantuessa.

15

VALMISTUSESIMERKIT

ESIMERKKI 1. Aniliinin polymerointi sellukuidun läsnä ollessa käyttämällä vastaionina dodekyylibentseenisulfonihappoa. Aniliinia yhtä paljon kuin kuitua.

20

Kolviin punnittiin 1500 ml vettä, johon lisättiin 52,5 g dodekyylibentseenisulfonihappoa. Dodekyylibentseenisulfonihapon annettiin liueta veteen, minkä jälkeen liuokseen lisättiin sellusulppua 1015 g. Sellusulppu sisälsi havusellukuitua 15 g / 1000 g vettä. Viidentoista minuutin kuluttua lisättiin 15 g aniliinia. Aniliini ja dodekyylibentseenisulfonihappo 25 muodostavat veteen liukenemattoman suolan, jonka annettiin sekoittua 30 minuuttia. Seosta jäähdytettiin jäävesihauteen avulla, kunnes lämpötila oli 12°C. 36,8 g ammoniumpersulfaattia liuotettiin 200 ml vettä ja tämä liuos lisättiin 3 tunnin aikana seokseen. Sekoitusta jatkettiin ammoniumpersulfaattilisäyksen jälkeen 2,5 tuntia, jolloin tuloksena oli hyvin tumma vihreä, lähes musta, sellukuitu-polyaniliinisuspensio vedessä. Tuotteesta 30 pestiin reaktiovesi pois sentrifugoimalla ja se lietettiin uudelleen veteen noin kuiva-aineeltaan 7,4 %:seksi suspensioksi. Sellukuidun, joka sisälsi noin 100 % polyaniliinia suhteessa kuituun, pintaresistiivisyys on 10exp3 Ohmia. Tuote toimitettiin TKK:lle testattavaksi paperin valmistuksessa.

ESIMERKKI 2. Aniliinin polymerointi sellukuidun läsnä ollessa käyttämällä vastaionina dodekyylibentseenisulfonihappoa. Aniliinia 10 % kuidun määrästä.

Kolviin punnittiin 400 ml vettä, johon lisättiin 5,25 g dodekyylibentseenisulfonihappoa.

5 Dodekyylibentseenisulfonihapon annettiin liueta veteen, minkä jälkeen liuokseen lisättiin aniliinia 1,5 g. Aniliini ja dodekyylibentseenisulfonihappo muodostavat veteen liukene-

mattoman suolan, jonka annettiin sekoittua 15 minuuttia. Seokseen lisättiin 983,3 g kylmähajotettua mäntysellusulppua, jonka pH oli 5,5. Sellusuppu sisälsi kuitua 15 g / litra

10 sulppua. Seosta jäähdytettiin jäävesihauteen avulla kunnes lämpötila oli 8°C. Ammonium-

persulfaattia (3,7 g) liuotettiin 50 ml vettä ja tämä liuos lisättiin 1,5 tunnin aikana seok-

seen. Sekoitusta jatkettiin ammoniumpersulfaattilisäyksen jälkeen 5 tuntia, jolloin tuloksena oli hyvin tumma vihreä, lähes musta, sellukuitu-polyaniliinisuspensio vedessä.

Tuotteesta pestiin reaktiovesi pois sentrifugoimalla ja se lietettiin uudelleen veteen noin

15 kuiva-aineeltaan 1,6 %:ksi suspensioksi. Yhteen kertaan pestyn sellukuidun, joka sisälsi noin 10 % polyaniliinia, pintaresistiivisyys on $10 \exp 4$ Ohmia. Tuote toimitettiin TKK:lle testattavaksi paperin valmistuksessa.

ESIMERKKI 3. Aniliinin polymerointi sellukuidun läsnä ollessa käyttämällä vastaionina dodekyylibentseenisulfonihappoa. Aniliinia 10 % kuidun määrästä. Kuitu lisätty ennen

20 vastionia.

Kolviin punnittiin 500 g vettä, johon lisättiin 1000 g kylmähajotettua havusellusulppua. Sellusulppu sisälsi 15 g kuitua/ 1000 g sulppua. Seokseen lisättiin 5,3 g dodekyyli-

25 bentseenisulfonihappoa, jonka annettiin liueta 10 minuuttia. Lisättiin aniliinia 1,5 g, jolloin muodostui veteen liukenematon valkoinen aniliini-dodekyylibentseenisulfonihappo-suola.

Seosta jäähdytettiin sekoituksen ollessa päällä jäävesihauteessa, kunnes lämpötila oli 8 °C. Ammoniumpersulfaattia, jonka määrä oli 3,7 g, liuotettiin 50 ml vettä ja tämä liuos lisättiin

1,5 tunnin aikana seokseen. Sekoitusta jatkettiin ammoniumpersulfaattilisäyksen jälkeen 4

30 tuntia, jolloin tuloksena oli hyvin tumma vihreä, lähes musta, sellukuitu-polyaniliini-

suspensio vedessä. Tuotteesta pestiin reaktiovesi pois sentrifugoimalla ja se lietettiin uudelleen veteen noin kuiva-aineeltaan 1,6 %:seksi suspensioksi. Noin 10 % polyaniliinia sisältävän, yhteen kertaan pestyn sellukuidun pintaresistiivisyys oli $10 \exp 4$ Ohmia.

ESIMERKKI 4. Aniliinin polymerointi sellukuidun läsnä ollessa käyttämällä vastaionina dodekyylibentseenisulfonihappoa. Aniliinia 10 % kuidusta. Laimeampi reaktioseos.

- Kolviin punnittiin 2780 g vettä, johon lisättiin 300 g kylmähajotettua havusellusulppua.
- 5 Sellusulppu sisälsi 10 g kuitua/ 100 g sulppua. Seokseen lisättiin 10,5 g dodekyyli-bentseenisulfonihappoa, jonka annettiin liueta 20 minuuttia. Lisättiin aniliinia 3 g, jolloin muodostui veteen liukenematon valkoinen aniliini-dodekyylibentseeni-sulfonihappo-suola. Seosta jäähdytettiin sekoituksen ollessa päällä jäävesihauteessa, kunnes lämpötila oli 11 °C. 7,4 g Ammoniumpersulfaattia liuotettiin 100 ml vettä ja tämä liuos lisättiin 2,5 tunnin
- 10 aikana seokseen. Sekoitusta jatkettiin ammoniumpersulfaattilisäyksen jälkeen 5 tuntia, jolloin tuloksena oli hyvin tumma vihreä, lähes musta, sellukuitu-polyaniliinisuspensio vedessä. Tuotteesta pestiin reaktiovesi pois sentrifugoimalla, ja se lietettiin uudelleen veteen noin kuiva-aineeltaan 2,3 %:seksi suspensioksi. Sellukuidusta, joka sisälsi noin 10 % polyaniliinia, valmistettiin TKK:lla paperiarkkeja, jotka sisälsivät eri määriä
- 15 käsiteltyä sellua.

ESIMERKKI 5. Aniliinin polymerointi sellukuidun läsnä ollessa käyttämällä vastaionina p-tolueenisulfonihappoa. Aniliinia 10 % kuidusta.

- 20 Kolviin punnittiin 1970 g vettä, johon lisättiin 295 g kylmähajotettua havusellusulppua. Sellusulppu sisälsi 10 g kuitua/ 100 g sulppua. Seokseen lisättiin 6,13 g p-tolueenisulfonihappoa, jonka annettiin liueta 50 minuuttia. Lisättiin aniliinia 3 g, jolloin muodostui veteen liukeneva aniliini-p-toleenisulfonihappo-suola ja seos muuttuu hieman ruskehtavaksi. Seosta jäähdytettiin sekoituksen ollessa päällä jäävesihauteessa, kunnes lämpötila oli 9 °C.
- 25 Ammoniumpersulfaattia (7,4 g) liuotettiin 100 ml vettä ja tämä liuos lisättiin yhden tunnin aikana seokseen. Sekoitusta jatkettiin ammoniumpersulfaatti-lisäyksen jälkeen 5 tuntia ja annettiin seistä yön yli, jolloin tuloksena oli lähes musta, hieman vihertävä, sellukuitu-polyaniliinisuspensio vedessä. Tuotteesta pestiin reaktiovesi pois sentrifugoimalla. Tuote pestiin kerran vedellä suodattamalla ja se lietettiin uudelleen veteen noin kuiva-aineeltaan
- 30 7,1 %:seksi suspensioksi. Sellukuidusta, joka sisälsi noin 10 % polyaniliinia, suodattamalla valmistetun arkin pintarestiivisyys on 10×10^7 Ohmia. Tuotteesta valmistettiin TKK:lla paperiarkkeja, jotka sisälsivät eri määriä käsiteltyä sellua.

ESIMERKKI 6. Aniliinin polymerointi sellukuidun läsnä ollessa käyttämällä vastaionina sitruunahappoa. Aniliinia 10% kuidusta.

- Kolviin punnittiin 1970 g vettä, johon lisättiin 294,8 g kylmähajotettua havusellusulppua. Sellusulppu sisälsi 10 g kuitua/ 100 g sulppua. Seokseen lisättiin 6,19 g sitruunahappoa, jonka annettiin liueta 40 minuuttia. Lisättiin aniliinia 3 g, jolloin muodostui veteen liukeneva aniliini-sitruunahappo-suola. Seosta jäähdytettiin sekoituksen ollessa päällä jäävesihauteessa kunnes lämpötila oli 9°C. Veteen (100 ml) liuotettiin 7,4 g ammoniumpersulfaattia ja tämä liuos lisättiin 1,5 tunnin aikana seokseen. Sekoitusta jatkettiin ammoniumpersulfaattilisäyksen jälkeen 6 tuntia, jolloin tuloksena ruskea tuote. Annettaessa seoksen seisoa yön yli tuloksena musta sellukuitu-polyaniliinisuspensio vedessä. Tuotteesta pestiin reaktiovesi pois suodattamalla. Tuote lietettiin uudelleen veteen kuiva-aineeltaan 6,1 %:seksi suspensioksi. Sellukuidusta, joka sisälsi noin 10 % polyaniliinia, suodattamalla valmistetun arkin pintarestiivisyys on 10exp5 Ohmia.
- 15 Tuotteesta valmistettiin TKK:lla paperiarkkeja, jotka sisälsivät eri määriä käsiteltyä sellua.

ESIMERKKI 7. Aniliinin polymerointi sellukuidun läsnä ollessa käyttämällä vastaionina p-tolueenisulfonihappoa. Aniliinia 25 % kuiduista.

- 20 Kolviin punnittiin 1700 g vettä, johon lisättiin 300 g kylmähajotettua havusellusulppua. Sellusulppu sisälsi 10 g kuitua/ 100 g sulppua. Seokseen lisättiin 15,3 g p-tolueenisulfonihappoa, jonka annettiin liueta 15 minuuttia. Lisättiin 0,02 g fenyleenidiamiinia ja sekoitettiin 15 minuuttia, minkä jälkeen lisättiin 7,5 g aniliinia. Muodostuu veteen liukeneva aniliini-p-toleenisulfonihappo-suola ja seos muuttuu hieman ruskehtavaksi.
- 25 Seosta jäähdytettiin sekoituksen ollessa päällä jäävesihauteessa, kunnes lämpötila oli 9 °C. Ammoniumpersulfaattia (18,5 g) liuotettiin 200 ml vettä ja tämä liuos lisättiin yhden tunnin aikana seokseen. Sekoitusta jatkettiin ammoniumpersulfaatti-lisäyksen jälkeen 3 tuntia ja annettiin seistä yön yli, jolloin tuloksena oli lähes musta, hieman vihertävä, sellukuitu-polyaniliinisuspensio vedessä. Tuotteesta pestiin reaktiovesi pois sentrifugimalla. Tuote pestiin kerran vedellä suodattamalla, jolloin pesuveden pH oli 2,0. Tuote lietettiin uudelleen veteen kuiva-aineeltaan 5,5 %:seksi suspensioksi. Sellukuidusta, joka sisälsi noin 25 % polyaniliinia, suodattamalla valmistetun arkin pintarestiivisyys on 10exp4 Ohmia. Tuotteesta valmistettiin TKK:lla paperiarkkeja, jotka sisälsivät eri määriä käsiteltyä sellua.
- 30

ESIMERKKI 8. Aniliinin polymerointi sellukuidun läsnä ollessa käyttämällä vastaionina p-tolueenisulfonihappoa. Aniliinia 50 % kuiduista.

- 5 Kolviin punnittiin 1700 g vettä, johon lisättiin 300 g kylmähajotettua havusellusulppua. Sellusulppu sisälsi 10 g kuitua/ 100 g sulppua. Seokseen lisättiin 30,6 g p-tolueenisulfonihappoa, jonka annettiin liueta 15 minuuttia. Lisättiin 0,04 g fenyleenidiamiinia ja sekoitettiin 15 minuuttia, jonka jälkeen lisättiin aniliinia 15 g. Muodostui veteen liukeneva aniliini-p-toleenisulfonihappo-suola ja seos muuttuu hieman ruskehtavaksi. Seosta
- 10 jäähdytettiin sekoituksen ollessa päällä jäävesihauteessa kunnes lämpötila oli 9 °C. Ammoniumpersulfaattia (37 g) liuotettiin 400 ml:an vettä ja tämä liuos lisättiin kahden tunnin aikana seokseen. Sekoitusta jatkettiin ammoniumpersulfaattilisäyksen jälkeen 2 tuntia ja seoksen annettiin seistä yön yli, jolloin tuloksena oli lähes musta, hieman vihertävä, sellukuitu-polyaniliini-suspensio vedessä. Tuotteesta pestiin reaktiovesi (pH =
- 15 1,3) pois sentrifugoimalla. Tuote pestiin kerran vedellä suodattamalla, jolloin pesuveden pH oli 1,7. Tuote lietettiin uudelleen veteen noin kuiva-aineealtaan 7,0 %:seksi suspensioksi. Sellukuidusta, joka sisälsi noin 50 % polyaniliinia, suodattamalla valmistetun arkin pintarestiivisyys on 10exp3 Ohmia. Tuotteesta valmistettiin TKK:lla paperiarkkeja, jotka sisälsivät eri määriä käsiteltyä sellua.

20

ESIMERKKI 9. Aniliinin polymerointi ligniinipitoisen sellukuidun läsnä ollessa käyttämällä vastaionina p-tolueenisulfonihappoa. Aniliinia 25 % kuiduista.

- Kolviin punnittiin 2400 g ligniinipitoista kuitusulppua (TMP-rejekti), joka sisälsi kuitua
- 25 4,27 g/ litra vettä, eli yhteensä 20 g kuitua. Seokseen lisättiin 10,2 g p-tolueenisulfonihappoa, jonka annettiin liueta 25 minuuttia. Lisättiin aniliinia 5 g. Muodostui veteen liukeneva aniliini-p-toleenisulfonihappo-suola ja seos muuttui kirkkaan keltaiseksi. Seosta jäähdytettiin sekoituksen ollessa päällä jäävesihauteessa kunnes lämpötila oli 9 °C. 14,7 g ammoniumpersulfaattia liuotettiin 150 ml vettä ja tämä liuos lisättiin 3,5 tunnin aikana
- 30 seokseen. Sekoitusta jatkettiin ammoniumpersulfaattilisäyksen jälkeen 2 tuntia ja annettiin seistä yön yli. Tuotteessa oli tässä vaiheessa vaaleita kuituja ruskeassa liuoksessa. Tuote jätettiin seisomaan kylmähuoneeseen, jolloin se reagoi hiljalleen noin viikossa lähes mustaksi hieman vihertäväksi seokseksi. Tuotteesta pestiin reaktiovesi pois sentrifugoimalla. Tuote pestiin kerran vedellä (pesuveden pH oli 2,2) ja osasta valmistettiin

suodattamalla arkki, jonka pintaresistiivisyys oli $10 \exp 4$ Ohmia. Lisäksi tuotetta pestiin kahdeksan kertaa, jotta nähtiin kuinka polyaniliini irtoaa kuidun pinnasta. Kahdeksannen pesuveden pH oli 6,34 ja siitä suodattamalla tehdyn arkin pintaresistiivisyys $10 \exp 9$ Ohmin. Käsitellyistä kuidusta on otettu mikroskooppikuvat ensimmäisen ja kahdeksannen pesun jälkeen.

ESIMERKKI 10. Aniliinin polymerointi sellukuidun läsnä ollessa käyttämällä vastaionina p-tolueenisulfonihappoa. Aniliinia 25 % kuiduista.

10 Kolviin punnittiin 200 g kylmähajotettua havusellusulppua, joka sisälsi mäntykuitua 20 g. Sulppuun lisättiin vettä 1400 g. Seokseen lisättiin 10,21 g p-tolueenisulfonihappoa, jonka annettiin liueta 15 minuuttia. Lisättiin aniliinia 5 g, jolloin muodostui veteen liukeneva aniliini-p-toleenisulfonihappo-suola. Seosta jäähdytettiin sekoituksen ollessa päällä jää-

15 ml vettä ja tämä liuos lisättiin 1 tunnin 15 min aikana seokseen. Sekoitusta jatkettiin ammoniumpersulfaattilisäyksen jälkeen 3,5 tuntia ja annettiin seistä yön yli. Tuloksena oli lähes musta, hieman vihertävä reaktioseos. Tuotteesta pestiin reaktiovesi pois sentrifugoimalla. Tuote pestiin kerran vedellä (pesuveden pH oli 1,8) ja osasta kuituja valmistettiin suodattamalla arkki, jonka pintaresistiivisyys oli $10 \exp 4$ Ohmia. Lisäksi

20 tuotetta pestiin ja suodatettiin 10 kertaa, jotta nähtiin kuinka polyaniliini irtoaa kuidun pinnasta. Kymmenennen pesuveden pH oli 5,0 ja vastaavasta kuidusta suodattamalla tehdyn arkin pintaresistiivisyys oli $10 \exp 6$ Ohmia. Tämän jälkeen kuidut dedoupattiin lisäämällä noin 2 %:sta ammoniakkiliuosta ja antamalla kuitujen seistä siinä yön yli. Ammoniakkiliuos suodatettiin pois ja kuidut pestiin kertaalleen vedellä, jolloin kuduista

25 suodattamalla tehty arkki ei johtanut sähköä. Loppusulppuun (noin 10 g) lisättiin 0,2 M H_2SO_4 :a 30 ml, jonka annettiin vaikuttaa yön yli. Uudelleen doupatusta kuidusta suodattamalla tehdyn arkin pintaresistiivisyys oli $10 \exp 5$ Ohmia. Käsitellyistä kuidusta on otettu mikroskooppikuvat ensimmäisen ja kymmenennen pesun jälkeen, sekä dedoupatuista että uudelleen doupatuista kuiduista.

30

ESIMERKKI 11. Aniliinin polymerointi sellukuidun läsnä ollessa käyttämällä vastaionina dodekyylibentseenisulfonihappoa. Aniliinia 20 % kuiduista.

Kolviin punnittiin 100 g kylmähajotettua sellusulppua, joka sisälsi 10 g kuitua. Seokseen lisättiin 7,0 g dodekyylibentseenisulfonihappoa, jonka annettiin liueta yksi tunti. Lisättiin 2,0 g aniliinia, jolloin muodostui veteen liukenematon valkoinen aniliini-dodekyylibentseenisulfonihappo-suola. Seosta jäähdytettiin sekoituksen ollessa päällä jäävesi-
 5 hauteessa, kunnes lämpötila oli 7 °C. 5,15 g ammoniumpersulfaattia liuotettiin 60 ml vettä ja tämä liuos lisättiin 0,5 tunnin aikana seokseen, jonka jälkeen tuote oli hyvin vaalean sininen. Sekoitusta jatkettiin ammoniumpersulfaattilisäyksen jälkeen 5 tuntia, jonka aikana reaktio oli mennyt loppuun ja tuote oli hyvin tumman vihreä. Reaktioseoksen annettiin seistä vielä yön yli. Tuotteesta pestiin reaktiovesi pois sentrifugoimalla. Tuote pestiin
 10 kerran vedellä ja osasta valmistettiin suodattamalla arkki, jonka pintaresistiivisyys oli $10 \exp 4 \dots 5$ Ohmia. Lisäksi tuotetta pestiin viisi kertaa, jotta nähtiin kuinka polyaniliini irtoaa kuidun pinnasta. Viidennen pesuveden pH oli 6,2 ja siitä suodatetut arkin pintaresistiivisyys $10 \exp 12$ Ohmia. Tämän jälkeen kuidut on vielä dedoupattu 2 %:lla ammoniakkiliuoksella yön yli. Käsitellyistä kuidusta on otettu mikroskooppikuvat
 15 ensimmäisen ja viidennen pesun jälkeen sekä dedouppauksen jälkeen.

ESIMERKKI 12. Aniliinin polymerointi ligniinipitoisen sellukuidun läsnä ollessa käyttämällä vastaionina dodekyylibentseenisulfonihappoa. Aniliinia 20 % kuiduista.

20 Kolviin punnittiin 2000 g ligniinipitoista sellusulppua (TMP-rejekti), joka sisälsi kuitua 10 g/ litra vettä, eli yhteensä 20 g kuitua. Seokseen lisättiin 17,5 g dodekyylibentseenisulfonihappoa, jonka annettiin liueta yön yli (15 h). Lisättiin 5 g aniliinia, jolloin muodostui veteen liukenematon aniliini-dodekyylibentseenisulfonihappo-suola ja seos muuttui kirkkaan keltaiseksi. Seosta jäähdytettiin sekoituksen ollessa päällä jäävesi-
 25 hauteessa, kunnes lämpötila oli 7 °C. Ammoniumpersulfaattia (14,1 g) liuotettiin 150 ml vettä ja tämä liuos lisättiin yhden tunnin aikana seokseen. Sekoitusta jatkettiin ammoniumpersulfaattilisäyksen jälkeen 5 tuntia, jolloin reaktioseos oli tummanvihreä. Reaktioseoksen annettiin seistä yön yli. Tuotteesta pestiin reaktiovesi pois sentrifugoimalla. Tuote pestiin kolme kertaa vedellä ja osasta valmistettiin suodattamalla arkki, jonka pintaresistiivisyys
 30 oli $10 \exp 4$ Ohmia. Vielä viidennen pesun jälkeen pintaresistiivisyys oli $10 \exp 4$ Ohmia. Tuote pestiin yhdeksän kertaa, jotta nähtäisiin kuinka polyaniliini irtoaa kuidun pinnasta. Yhdeksännen pesuveden pH oli 6,24 ja suodattamalla valmistetun arkin pintaresistiivisyys oli $10 \exp 11$ Ohmia. Käsitellyistä kuidusta on otettu mikroskooppikuvat viidennen ja yhdeksännen pesun jälkeen.

ESIMERKKI 13. Polyaniliinipastan ja sellukuidun sekoitus.

Kolviin punnittiin 100 g kylmähajotettua sellusulppua, joka sisälsi kuitua 10 g/ litra vettä, eli yhteensä 10 g kuitua. Seokseen lisättiin 1250 g vettä ja 30,5 g p-tolueenisulfonihapon avulla polymeroitua polyaniliinia, jonka kuiva-ainepitoisuus oli 8,2 %. Seosta sekoitettiin 24 h. Tämän jälkeen suodatettiin pois vesi, jonka pH oli 3,3, ja valmistettiin osasta kuitua suodattamalla arkki, jonka pintaresistiivisyys oli $10 \exp 7 \dots 8$ Ohmia. Loppusulppu pestiin vedellä yhteensä viisi kertaa. Viidennen pesuveden pH oli 6,4 ja kuidusta valmistetun arkin pintaresistiivisyys $10 \exp 12$ Ohmia. Ensimmäisen ja viidennen pesun jälkeen on otettu kuiduista mikroskooppikuvat, joista näkyy polyaniliinin kiinnittyminen kuidun pinnalle.

ESIMERKKI 14. Aniliinin polymerointi ligniinipitoisen sellukuidun läsnä ollessa käyttämällä vastaionina p-tolueenisulfonihappoa. Aniliinia 25 % kuiduista. Kuitu lisätty aniliinin lisäyksen jälkeen.

Kolviin punnittiin 1000 g vettä, johon liuotettiin 7,66 g p-tolueenisulfonihappoa. Tämän jälkeen lisättiin 3,75 g aniliinia, jolloin muodostui punertava liuos. Liuokseen lisättiin 1500 g ligniinipitoista sellusulppua, joka sisälsi 15 g kuitua, jolloin seos muuttui keltaiseksi. Seosta jäähdytettiin sekoituksen ollessa päällä jäävesihauteessa kunnes lämpötila oli 11°C. Ammoniumpersulfaattia liuotettiin 9,1 g 95 ml vettä ja tämä liuos lisättiin 50 minuutin aikana seokseen. Sekoitusta jatkettiin ammoniumpersulfaattilisäyksen jälkeen 5 tuntia. Tuotteessa oli tässä vaiheessa vaaleita kuituja ruskeassa liuoksessa. Tuote jätettiin seisomaan yön yli, jolloin se reagoi hiljalleen hyvin tummaksi, hieman vihertäväksi seokseksi. Kokeen tarkoitus oli nähdä nopeuttaako reagenssien lisäysjärjestyksen vaihto ennen hapettimen lisäästä polymerointireaktion nopeutta ligniinipitoisen sellun läsnä ollessa. Kokeen jälkeen voidaan todeta, ettei reaktio nopeutunut.

ESIMERKKI 15. Aniliinin polymerointi ligniinipitoisen kuumahierrekuidun läsnä ollessa käyttämällä vastaionina fenolisulfonihappoa. Aniliinia 25 % kuiduista.

Kolviin punnittiin 2000 g kuumahierresulppua (TMP/GW), joka sisälsi 20 g kuitua. Sulppuun lisättiin 14,4 g 65 %:sta fenolisulfonihapon vesiliuosta ja 0,02 g fenyleenidiamiinia, jolloin seos muuttui vaalean keltaiseksi. Sekoitettiin 30 min ja lisättiin 5 g

aniliinia, jolloin muodostui vesiliukoinen aniliini-fenolisulfonihapposuola ja reaktioseos muuttui kirkkaan keltaiseksi. Seosta jäähdytettiin sekoituksen ollessa päällä jäävesihauteessa kunnes lämpötila oli 9°C. Ammoniumpersulfaattia (12,3 g) liuotettiin 120 ml vettä ja tämä liuos lisättiin 40 minuutin aikana reaktioseokseen. Sekoitusta jatkettiin ammoniumpersulfaattilisäyksen jälkeen 5 tuntia. Tuote oli tässä vaiheessa musta hieman vihertävä eli reaktio oli mennyt loppuun. Tuote jätettiin seisomaan yön yli. Seuraavan päivänä siitä suodatettiin emävesi pois ja samalla valmistettiin suodattamalla ja kuivaamalla kakku, jonka pintaresistiivisyys oli $10 \exp 3 \Omega$. Tuotteen pesuja jatkettiin liettämällä se uudelleen veteen ja suodattamalla, kunnes pesuveden pH oli yli 6. Tähän tarvittiin 10 pesua. Kolman-nesta pesusta valmistettiin kakku, jonka pintaresistiivisyydeksi saatiin $10 \exp 4 \Omega$, ja kuuden-nesta pesusta kakku, jonka pintaresistiivisyydeksi saatiin $10 \exp 5 \dots 6 \Omega$.

Mikroskooppikuvat sellusulpusta on otettu reaktioseoksesta ja kuuden-nesta pesusta (Liite II). Kuvista käy ilmi, että polymeeri on hyvin kiinnittyneenä kuituihin ja värjännyt koko kuidun polyaniliinille tyypillisellä vihreällä värillä, joka muuttuu siniseksi vastaionin määrän laskiessa pesujen myötä.

ESIMERKKI 16. Aniliinin polymerointi ligniinipitoisen kuumahierrekuidun läsnä ollessa käyttämällä vastaionina fenolisulfonihappoa. Aniliinia 25 % kuiduista.

Kolviin punnittiin 1000 g kuumahierresulppua (TMP-rejekti), joka sisälsi 7 g kuitua. Sulppuun lisättiin 5,1 g 65 %:sta fenolisulfonihapon vesiliuosta ja 0,008 g fenyleenidiamiinia. Reaktioseosta sekoitettiin 30 min ja lisättiin 1,75 g aniliinia, jolloin muodostui vesiliukoinen aniliinifenolisulfonihapposuola ja reaktioseos muuttui kirkkaan keltaiseksi. Seosta jäähdytettiin sekoituksen ollessa päällä jäävesihauteessa kunnes lämpötila oli 9°C. 4,6 g Ammoniumpersulfaattia liuotettiin 50 ml vettä ja tämä liuos lisättiin 25 minuutin aikana reaktioseokseen. Sekoitusta jatkettiin ammoniumpersulfaattilisäyksen jälkeen 4 tuntia. Tuote oli tässä vaiheessa musta hieman sinertävä eli reaktio oli mennyt loppuun. Tuote jätettiin seisomaan yön yli. Seuraavan päivänä siitä suodatettiin emävesi pois ja samalla valmistettiin suodattamalla ja kuivaamalla kakku, jonka pintaresistiivisyys oli $10 \exp 4 \Omega$. Tuotteen pesuja jatkettiin liettämällä se uudelleen veteen ja suodattamalla, kunnes pesuveden pH oli yli 6. Tähän tarvittiin kuusi pesua. Kolmannesta pesusta

valmistettiin kakku, jonka pintaresistiivi-syydeksi saatiin $10 \exp 5 \dots 6 \Omega$, ja kuudennesta pesusta kakku, jonka pintaresistiivi-syydeksi saatiin $10 \exp 7 \Omega$. Mikroskooppikuvat sellusulpusta on otettu reaktioseoksesta ja kuudennesta pesusta (Liite II).

- 5 Mikroskooppikuvista käy selville, että suurin osa kuiduista ja hienoaineksesta on värjääntynyt polyaniliinin vihreäksi. Seassa on kuitenkin joitain kuituja, joiden pinnalla reaktiota ei ole tapahtunut. Kyseiset reagoimattomat kuidut ovat kuitenkin värjääntyneet keltaisiksi, mikä kertoisi aniliini-vastaionisuolan olevan niissä kiinni. Hapettimen määrä ei kuitenkaan ole ollut riittävä kyseisiä kohtia polymeroimaan, näin ollen hapetinta on
10 kulunut reaktioseoksessa jossain kilpailevassa reaktiossa kuten ligniinin hapettumisessa. Pesujen myötä myös vastaioni peseytyy kuidusta pois ja polyaniliini dedouppaantuu siniseksi, mikä näkyy kuudennen pesun kuitukuvasta. Kuidun väri on kuitenkin selvästi vaaleampi kuin sellukuituun tarttuneen polyaniliinin väri esimerkissä 17.

- 15 **ESIMERKKI 17.** Aniliinin polymerointi jauhetun havusellukuidun läsnä ollessa käyttämällä vastaionina fenolisulfonihappoa. Aniliinia 25 % kuiduista.

- Kolviin punnittiin 100 g jauhettua havusellukuitusulppua, joka sisälsi 10 g kuitua. Lisättiin 900 g vettä ja 7,2 g 65 %:sta fenolisulfonihapon vesiliuosta. Sekoitettiin 10 min ja lisättiin
20 2,5 g aniliinia, jolloin muodostui vesiliukoinen aniliini-fenolisulfonihapposuola. Tässä vaiheessa seos oli vielä valkoinen. Seosta jäähdytettiin sekoituksen ollessa päällä jäävesihauteessa kunnes lämpötila oli 9°C . 6,4 g Ammoniumpersulfaattia liuotettiin 60 ml vettä ja tämä liuos lisättiin 35 minuutin aikana reaktioseokseen. Sekoitusta jatkettiin ammoniumpersulfaattilisäyksen jälkeen 4 tuntia. Tuote oli tässä vaiheessa musta hieman
25 sinertävä. Tuote jätettiin seisomaan yön yli. Seuraavan päivänä siitä suodatettiin emävesi pois ja samalla valmistettiin suodattamalla ja kuivaamalla kakku, jonka pintaresistiivisyys oli $10 \exp 4 \Omega$. Tuotteen pesuja jatkettiin liettämällä se uudelleen veteen ja suodattamalla, kunnes pesuveden pH oli yli 6. Tähän tarvittiin 10 pesua. Kolmannesta pesusta valmistet-
tiin kakku, jonka pintaresistiivisyydeksi saatiin $10 \exp 5 \Omega$, ja kuudennesta pesusta kakku,
30 jonka pintaresistiivisyydeksi saatiin $10 \exp 7 \Omega$. Mikroskooppikuvat sellusulpusta on otettu reaktioseoksesta ja kymmenennestä pesusta (Liite II).

Mikroskooppikuvista havaitaan, että kuidut ja hienoaaines ovat kauttaaltaan polyaniliinille tyypillisen vihreän värin värjäämiä ja väri pysyvät värjäntyneinä myös pesuissa, jolloin pintaresistiivisyyden lasku johtuu vain polyaniliinin dedouppaantumisesta eikä polyaniliinin irtoamisesta kuidusta.

5

ESIMERKKI 18. Aniliinin polymerointi ligniinipitoisen kuumahierrekuidun läsnä ollessa käyttämällä vastaionina kamferisulfonihappoa. Aniliinia 25 % kuiduista.

Kolviin punnittiin 1000 g kuumahierresulppua (TMP-rejekti), joka sisälsi 10 g kuitua. Sulppuun lisättiin 4,4 g kamferisulfonihappoa, jolloin seos muuttui vaalean keltaiseksi. Sekoitettiin 20 min ja lisättiin 1,75 g aniliinia, jolloin muodostui vesiliukoinen aniliini-kamferisulfonihapposuola ja reaktioseos muuttui kirkkaan keltaiseksi. Seosta jäähdytettiin sekoituksen ollessa päällä jäävesihauteessa kunnes lämpötila oli 10°C. 4,6 g ammoniumpersulfaattia liuotettiin 45 ml vettä ja tämä liuos lisättiin 20 minuutin aikana reaktioseokseen. Sekoitusta jatkettiin ammoniumpersulfaattilisäyksen jälkeen 4 tuntia. Tuote oli tässä vaiheessa ruskea. Tuote jätettiin seisomaan yön yli. Seuraavan päivänä tuote oli tumman vihreä ja siitä suodatettiin emävesi pois. Samalla valmistettiin suodattamalla ja kuivaamalla kakku, jonka pintaresistiivisyys oli $10 \exp 5 \Omega$. Tuotteen pesuja jatkettiin liettämällä se uudelleen veteen ja suodattamalla, kunnes pesuveden pH oli yli 6. Tähän tarvittiin kuusi pesua. Kolmannesta pesusta valmistettiin kakku, jonka pintaresistiivisyydeksi saatiin $10 \exp 7 \Omega$, ja kuudennesta pesusta kakku, jonka pintaresistiivisyydeksi saatiin $10 \exp 12 \Omega$. Mikroskooppikuvat sellusulpusta on otettu reaktioseoksesta ja kuudennesta pesusta (Liite II).

25 Mikroskooppikuvissa näkyy runsaasti vaaleita alueita, joissa ei ole polyaniliinin vihreää. Jopa reaktioseoksessa kuitujen/polyaniliinin väri on vihreän harmahtava ja kuudennen pesun jälkeen havaitaan kuitujen olevan vaalean sinivihreitä ja värjäntymättömiä alueita vielä runsaammin. Tässä kuten esimerkissä 16 värjäntymättömät alueet ovat keltaisia, mikä viittaa aniliini-vastaionisuolan olevan kuiduissa kiinni, mutta polymerointi on jäänyt kesken hapettimen kuluessa jossain kilpailevassa reaktiossa ligniinin kanssa.

30

ESIMERKKI 19. Aniliinin polymerointi jauhetun havusellukuidun läsnä ollessa käyttämällä vastaionina kamferisulfonihappoa. Aniliinia 25 % kuiduista.

Kolviin punnittiin 100 g jauhattua havusellukuitusulppua, joka sisälsi 10 g kuitua. Sulppuun lisättiin 6,3 g kamferisulfonihappoa. Sekoitettiin 20 min ja lisättiin 2,5 g aniliinia, jolloin muodostui vesiliukoinen aniliini-kamferisulfonihapposuola. Seosta
 5 jäähdytettiin sekoituksen ollessa päällä jäävesihauteessa kunnes lämpötila oli 8°C. 6,4 g Ammoniumpersulfaattia liuotettiin 62 ml vettä ja tämä liuos lisättiin 30 minuutin aikana reaktioseokseen. Sekoitusta jatkettiin ammoniumpersulfaattilisäyksen jälkeen 5 tuntia. Tuote oli tässä vaiheessa musta hieman punertava. Tuote jätettiin seisomaan yön yli. Seuraavan päivänä mustan vihreästä seoksesta suodatettiin emävesi pois ja samalla
 10 valmistettiin suodattamalla ja kuivaamalla kakku, jonka pintaresistiivisyys oli $10 \exp 4 \Omega$. Tuotteen pesuja jatkettiin liettämällä se uudelleen veteen ja suodattamalla, kunnes pesuveden pH oli yli 6. Tähän tarvittiin kahdeksan pesua. Kolmannesta pesusta valmistettiin kakku, jonka pintaresistiivisyydeksi saatiin $10 \exp 6 \Omega$, ja kuudennesta pesusta kakku, jonka pintaresistiivisyydeksi saatiin $10 \exp 7 \Omega$. Mikroskooppikuvat sellusulpusta on
 15 otettu reaktioseoksesta ja kuudennesta pesusta (Liite II).

Mikroskooppikuvista havaitaan, että kuidut ja hienoaaines ovat kauttaaltaan polyaniliinille tyypillisen vihreän värin värjäämiä ja väri pysyvät värjäntyneinä myös pesuissa, jolloin pintaresistiivisyyden lasku johtuu vain polyaniliinin dedouppaantumisesta eikä
 20 polyaniliinin irtoamisesta kuidusta.

ESIMERKKI 20. Aniliinin polymerointi ligniinipitoisen kuumahierrekuidun läsnä ollessa käyttämällä vastaionina metaanisulfonihappoa. Aniliinia 50 % kuiduista.

25 Kolviin punnittiin 500 g kuumahierresulppua (TMP/GW), joka sisälsi 5 g kuitua. Sulppuun lisättiin 2,6 g metaanisulfonihappoa. Lisättiin 2,5 g aniliinia, jolloin muodostui vesiliukoinen aniliini-metaanisulfonihapposuola ja reaktioseos muuttui kirkkaan keltaiseksi. Seosta jäähdytettiin sekoituksen ollessa päällä jäävesihauteessa kunnes
 30 lämpötila oli 6°C. 6,14 g Ammoniumpersulfaattia liuotettiin 60 ml vettä ja tämä liuos lisättiin 15 minuutin aikana reaktioseokseen. Sekoitusta jatkettiin ammoniumpersulfaattilisäyksen jälkeen 3 tuntia. Tuote oli tässä vaiheessa tumma oranssi. Reaktioseos jätettiin seisomaan yön yli. Seuraavan päivänä mustanvihreästä tuotteesta suodatettiin emävesi

pois. Samalla valmistettiin suodattamalla ja kuivaamalla kakku, jonka pintaresistiivisyys oli $10\exp 3 \Omega$. Tuotteen pesuja jatkettiin liettämällä se uudelleen veteen ja suodattamalla, kunnes pesuveden pH oli yli 6. Tähän tarvittiin 7 pesua. Kolmannesta pesusta valmistettiin kakku, jonka pintaresistiivisyydeksi saatiin $10\exp 5 \Omega$, ja kuudennesta pesusta kakku, jonka

5 pintaresistiivisyydeksi saatiin $10\exp 6 \dots 7 \Omega$. Mikroskooppikuvat selluspusta on otettu reaktioseoksesta ja kuudennesta pesusta (Liite II).

Mikroskooppikuvista havaitaan, että hienoaines ja osa kuiduista on selvästi polyaniliininvihreitä, mutta osa on jäänyt keltaiseksi eli aniliini-suola on kuidussa mutta

10 reaktio on jäänyt kesken ligniinin kuluttaessa hapetinta ennen kuin aniliinin polymerointi on päässyt loppuun asti. Muodostunut polymeeri kuitenkin pysyy hyvin kuiduissa pesujen ajan ainoastaan dedouppaantuen, mistä johtuu pintaresistiivisyyden lasku suodatinkakussa.

ESIMERKKI 21. Aniliinin polymerointi jauhetun havusellukuidun läsnä ollessa

15 käyttämällä vastaionina metaanisulfonihappoa. Aniliinia 25 % kuiduista.

Kolviin punnittiin 100 g kuumahierresulppua (TMP/GW), joka sisälsi 10 g kuitua. Sulppuun lisättiin 900 g vettä ja 2,6 g metaanisulfonihappoa. Lisättiin 2,5 g aniliinia, jolloin muodostui vesiliukoinen aniliini-metaanisulfonihapposuola. Seosta jäähdytettiin

20 sekoituksen ollessa päällä jäävesihauteessa kunnes lämpötila oli 6°C . 6,14 g ammoniumpersulfaattia liuotettiin 60 ml vettä ja tämä liuos lisättiin 35 minuutin aikana reaktioseokseen. Sekoitusta jatkettiin ammoniumpersulfaattilisäyksen jälkeen 4 tuntia. Tuote oli tässä vaiheessa vihertävän musta. Reaktioseos jätettiin seisomaan yön yli. Seuraavan päivänä tuotteesta suodatettiin emävesi pois. Samalla valmistettiin

25 suodattamalla ja kuivaamalla kakku, jonka pintaresistiivisyys oli $10\exp 4 \Omega$. Tuotteen pesuja jatkettiin liettämällä se uudelleen veteen ja suodattamalla, kunnes pesuveden pH oli yli 6. Tähän tarvittiin 7 pesua. Kolmannesta pesusta valmistettiin kakku, jonka pintaresistiivisyydeksi saatiin $10\exp 6 \Omega$, ja kuudennesta pesusta kakku, jonka pintaresistiivisyydeksi saatiin $10\exp 9 \Omega$.

KUIDUISTA VALMISTETUT SÄHKÖÄ JOHTAVAT PAPERIARKIT

Esimerkkien 1 ja 2 mukaan valmistetuista näytteistä valmistettiin TKK:lla paperiarkkeja, joko suoraan käsittelystä massasta tai sekoittamalla siihen käsittelemätöntä

- 5 havusellusulppua. Arkkit valmistettiin käyttämällä arkintekostandardia SCAN-C 26:76. Pintaresistiivisyydet arkeista mitattiin KCL:ssa paperin resistiivisyyden määrittämiseen käytetyllä standardimenetelmällä, ASTM D257-93:llä, paperin molemmilta puolilta. Menetelmässä näyte sijoitetaan kahden elektrodin väliin. Alempaa ympyränmuotoista keskielektrodia ympäröi toinen kehäelektrodi ja pintaresistiivisyys mitataan alemman
- 10 keskielektrodin ja kehäelektrodin välisestä jännitteestä ylemmän elektrodin eliminoidessa paperin paksuussuuntaisesta johtavuudesta aiheutuvat virheet. Laitteisto koostui HP 4339A-mallisesta korkearesistiivisyysmittarista ja HP 1600B-mallisesta mittausgeometriasta. Mittauslämpötila oli 23°C, ilman suhteellinen kosteus 20 % RH, mittausjännite 100 V DC ja varausaika 30,0 s.

15

- Näytteestä 1, joka sisälsi yhtä paljon polyaniliinia kuin sellukuitua, suoraan valmistettu paperiarkki oli liian hauras pysyäkseen paperina. Sekoitettaessa siihen 50 % puhdasta sellukuitua saatiin valmistetuksi arkki, jonka pintaresistiivisyys oli tasolla $10\text{exp}5 - 10\text{exp}6 \Omega/\text{sq}$. Sekoitettaessa kyseistä polyaniliinikäsiteltyä kuitua 25 % puhtaan kuidun sekaan
- 20 nousi pintaresistiivisyys tasolle $10\text{exp}9 - 10\text{exp}10 \Omega/\text{sq}$.

- Näytteestä 2, joka sisälsi 10 % polyaniliinia sellukuituun kiinnitettynä, suoraan valmistetun paperiarkin pintaresistiivisyys oli tasolla $10\text{exp}7 \Omega/\text{sq}$. Lisättäessä tähän kuituun 50 % puhdasta sellukuitua nousi paperiarkin pintaresistiivisyys tasolle $10\text{exp}10 \Omega/\text{sq}$ (5 %
- 25 polyaniliinia kuidun seassa).

- Myös esimerkkien 4, 5, 6, 7 ja 8 näytteistä valmistettiin TKK:lla paperiarkkeja. Näytteiden 4, 5 ja 6 eri vastaioneilla valmistetuista kuitunäytteistä tehtiin suoraan paperiarkit ja sekoittamalla käsiteltyyn sellukuituun puolet puhdasta kuitua.

30

Näytteistä 7 ja 8 valmistettiin paperiarkit suoraan käsittelystä kuidusta lisäämättä puhdasta kuitua. Kyseisissä näytteissä oli 25 % ja 30 % polyaniliinia kuidun seassa. Arkin valmistuksen aikana osa polyaniliinista kuitenkin huuhtoutui pois, joten paperiarkkeihin sitoutunut polyaniliinin määrä oli 17 % (näyte 7) ja 30 % (näyte 8).

Paperiarkeista mitattiin pintaresistiivisyydet lämpötilassa 23°C, ilman suhteellisessa kosteudessa 20 % ja 100 V jännitteellä. Pintaresistiivisyydet mitattiin sekä arkin pinnalta (ts) että pohjalta (bs). Lisäksi mitattiin pintaresistiivisyys puhtaasta mäntysellusta valmistetusta arkista. Tulokset on esitetty taulukossa III, jossa on esitetty eri vastaioneilla polymeroiduilla polyaniliinilla käsitellystä sellukuidusta valmistetuista paperiarkeista mitatut pintaresistiivisyydet. Referenssinä puhdas mäntysellusta valmistettu paperiarkki.

Ennen paperiarkkien valmistusta on polyaniliinia ollut kuitujen seassa 5 %, 10 %, 25 % tai 50 %. Mittausjännitteenä on ollut 100 V ja kahdessa mittauksessa 10V. Mittaukset on tehty sekä arkin päältä (ts) että pohjalta (bs). Tulokset ovat kymmenen mittauksen keskiarvoja paitsi esimerkin 6, + 50% sellukuitua pohjalta mitatussa on yhdeksän mittausta.

Taulukko III

Näyte	Ts / pinta Keskiarvo Ω / \square	Ts / pinta Hajonta Ω / \square	Bs / pohja Keskiarvo Ω / \square	Bs / pohja Hajonta Ω / \square
Ref a	6,16E+13	2,88E+13	1,94E+14	1,3E+14
Ref bc	1,23E+15	2,22E+15	1,33E+15	2,8E+15
Pan-dbsa 5 %, esim. 4 + 50 % sellukuitua	3,37E+8	2,41E+8	1,29E+9	1,03E+9
Pan-dbsa 10 %, esim. 4	5,33E+7	1,21E+7	3,74E+7	1,45E+7
Pan-p-tsa 5 %, esim. 5 + 50 % sellukuitua	8,23E+10	1,17E+10	5,17E+10	1,45E+10
Pan-p-tsa 10 %, esim. 5	4,08E+9	4,69E+8	2,21E+9	3,22E+8
Pan-sa 5 %, esim. 6 + 50% sellukuitua	4,26E+14	4,34E+14	2,65E+14	2,53E+14
Pan-sa 10 %, esim. 6	6,05E+14	5,52E+14	1,3E+15	2,36E+15
Pan-p-tsa 25 %, esim. 7	6,11E+8	1,18E+8	7,01E+8	9,02E+7
Pan-p-tsa 25 %, esim. 7, 10 V	5,26E+8	1,2E+8	6,15E+8	6,6E+7
Pan-p-tsa 50 %, esim. 8, 10 V	3,1E+6	7,27E+5	3,24E+6	4,66E+5

Taulukosta III havaitaan, että valmistettaessa paperiarkki, joka sisältää dodekyylibentseeni-sulfonihapon kanssa polymeroitua polyaniliinia, saadaan hyvä sähkönjohtavuus aikaan jo 5 %:n polyaniliinipitoisuudella. Tätä hyvää sähkönjohtavuutta voidaan hyödyntää etenkin ligniinipitoisella kuidulla (esim. kuumahierretyllä massalla), koska dodekyylibentseeni-happo-polyaniliini saadaan hyvin kiinnittymään tällaiseen kuituun.

P-tolueenisulfonihapon läsnä ollessa polymeroitu polyaniliini kiinnittyi erittäin hyvin sellukuituun kiinni, joten peseytymisen vaara on pienempi. Kyseistä polyaniliinia tarvitaan hieman kuin dodekyylibentseenisulfonihappo-polyaniliinia, edullisesti 10 % tai enemmän kuidun sekaan, hyvän sähkönjohtavuus aikaansaamiseksi kuituun.

5

Näin ollen oikealla kuitutyypin ja polyaniliini-vastaioni-yhdistelmän avulla on mahdollista valmistaa sähköä johtavia sellukuituja, joista edelleen voidaan valmistaa sähköä johtavia paperiarkkeja.

- 10 Paperin valmistuksessa täytyy kuitenkin huomioida myös valmiin paperin mekaanisia ominaisuuksia, joten sähköä johtavista paperiarkeista määritettiin tiheys (SCAN-P 7:75), vetolujuus (SCAN-P 38:80) ja Scott bond z-lujuus (menetelmä TAPPI T 569 pm-00). Mekaanisten ominaisuuksien tulokset on esitetty taulukossa IV.

15 **Taulukko IV**

	Tiheys, kg/m ³	Vetoindeksi, Nm/g	Scott bond z-lujuus J/m ²	Pinta- resistiivi- syys, Ohm/□
<u>Hevusellureferenssi, esimerkki 1</u>	676	67,8	356	6,20E+13
25% aniliinia paperista (dbsa), esimerkki 1	631	44,1	146	3,40E+08
50% aniliinia paperista (dbsa), esimerkki 1	656	37,5	114	5,30E+07
<u>Havusellureferenssi, esimerkit 5-6</u>	638	76,5	271	1,20E+15
10% aniliinia paperista (p-TSA), esim. 5	579	46,5	214	4,10E+09
10% aniliinia paperista (sitr.happo) esim. 6	588	47,8	214	6,10E+14
<u>Havusellureferenssi, esimerkit 7-8</u>	676	67,8	356	6,30E+13
25% aniliinia paperista (p-TSA), esim. 7	502	42,2	244	5,60E+08
50% aniliinia paperista (p-TSA), esim. 8	477	34,2	161	3,10E+06

- 20 Arkkien valmistuksessa havaittiin, että käytettäessä dodekyylibentseenisulfonihappoa vastaionina polyaniliinin retentio paperiin oli heikko. Tämän näkyi mm. arkin värin

voimakkaana laikullisuutena. Sen sijaan p-tolueenisulfonihappoa tai sitruunahappoa käytettäessä tällaista ongelmaa ei havaittu.

5 Taulukosta 2 havaitaan, että 10 %:n annostelulla p-tolueenisulfonihappoa vastaionina käytettäessä saadaan selvästi alhaisempi paperin resistiivisyys kuin sitruunahappoa käytettäessä.

10 Tuloksista nähdään, että kaikilla käytetyillä vastaioneilla paperin sitoutuminen ja sitä kautta lujuudet laskevat selvästi (vetoindeksi ja Scott bond) verrattaessa polyaniliinitomaan referenssinäytteeseen.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä kuitukoostumuksen valmistamiseksi, joka koostumus sisältää ensimmäisen
5 komponentin, joka käsittää kasviperäisiä kuituja, ja toisen komponentin, joka koostuu
synteettisestä, sähköä johtavasta polymeeristä, jonka menetelmän mukaan
- kasviperäiset kuidut käsittävät huokoisia, irrallisia ja erillisiä kuituja,
 - sähköä johtavana polymeerinä käytetään itsenäisesti sähköä johtavaa polymeerejä,
joka on douppattu varauksenkuljettajien aikaansaamiseksi polymeerimateriaaliin, ja
 - 10 – synteettinen polymeeri tuotetaan *in situ* -polymeroinnilla kuitujen sisällä ja niiden
pinnalla,
- jolloin sähköä johtavat polymeerit kiinnittyvät kuituihin niin voimakkaasti, etteivät ne ole
oleellisesti poispestävissä vedellä,
t u n n e t t u siitä, että douppausaineena käytetään orgaanista sulfonihappoa, jonka
15 annetaan imeytyä kuituihin vesipitoisessa väliaineessa, minkä jälkeen polymeeriä vastaava
monomeeri saatetaan kosketuksiin kuitujen kanssa ja polymeroidaan.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että monomeerin ja
polymeerin douppausaineen annetaan imeytyä kuituihin suolan tai kompleksin muodosta-
20 miseksi, minkä jälkeen tämän suola tai kompleksi polymeroidaan lisäämällä
polymerointikatalyytti ja tarvittaessa nostamalla lämpötilaa.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että
douppaukseen käytetään aromaattista sulfonihappoa, joka sisältää yhden aromaattisen
25 renkaan tai kaksi fuusioitunutta rengasta, jolloin ainakin yhdessä renkaassa voi olla
polaarinen tai polaariton substituentti.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että douppaukseen
käytetään aromaattista sulfonihappoa, joka sisältää ainakin yhdessä renkaassaan
30 funktionaalisen ryhmän tai 1 – 20 hiilen alkyyliketjun.
5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että
huokoisten kuitujen ja sähköä johtavan polymeerin keskinäisen sitoutumisen affiniteettia

kasvatetaan muodostamalla kuitujen ja sähköä johtavan polymeerin sitoutumispintoihin vierekkäisiä alifaattisia hiilivetyrakenteita ja aromaattisia hiilivetyrakenteita.

5 6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että huokoisten kuitujen ja sähköä johtavan polymeerin affiniteettia keskinäiseen sitoutumiseen kasvatetaan valitsemalla kuidut, joiden pinta on ainakin osittain peittynyt ligniinillä.

10 7. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että huokoisten kuitujen ja sähköä johtavan polymeerin keskinäisen sitoutumisen affiniteettia kasvatetaan käyttämällä sähköä johtavana polymeerinä doupattua polyaniliinia, jonka vastaioni sisältää aromaattisia hiilivetyryhmiä.

15 8. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että huokoisten kuitujen ja sähköä johtavan polymeerin keskinäisen sitoutumisen affiniteetin kasvattamiseksi sähköä johtavan polymeerin polymerointireaktio suoritetaan vesipitoisessa väliaineessa, joka sisältää huokoisia kuituja, jotta polymeroinnin kautta muodostunut polymeeri saataisiin kiinnitetyksi huokosiin kuituihin.

20 9. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään väliaineeseen liukenevia douppausaineita polymeerin kiinnittämiseksi kemiallisesta selluloosamassasta koostuviin kuituihin.

25 10. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tuotetaan kuitukoostumus, jossa korkeintaan 10 paino-%, edullisesti korkeintaan 5 paino-%, kuituihin kiinnittyneestä sähköä johtavasta polymeeristä on poispestävissä vedellä pH-arvossa $7 \pm 0,3$ 25 °C:n lämpötilassa.

30 11. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että huokoiset kuidut käsittävät erillisiä ja irrallisia kuituja.

12. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesifaasi pH on 2 - 3 sellaisen orgaanisen vastaionin tai douppausaineen läsnäollessa, joka kykenee saattamaan muodostuneen polymeerin sähköisesti johtavaan muotoon.

13. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kuituseos otetaan talteen vesifaasista ja kuivatetaan.
14. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että
5 kuituseosta käytetään paperin tai kartongin valmistukseen ilman välikuivatusta.
15. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kemiallisesta selluloosamassasta koostuviin kuituihin kiinnitetään polyaniliinia liuottamalla ensin douppausainetta, joka on para-tolueenisulfonihappoa, fenolisulfonihappoa tai
10 kamferisulfonihappoa, vesifaasiin, lisäämällä tähän kuituja kuitususpension muodostamiseksi, sekoittamalla kuitususpensioon aniliinia aniliinin ja douppausaineen suolan muodostamiseksi sekä lisäämällä sitten polymerointikatalyyttia ja nostamalla suspension lämpötilaa polyaniliinin tuottamiseksi ja kiinnittämiseksi kuituihin.
- 15 16. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mekaanisesta selluloosamassasta koostuviin kuituihin kiinnitetään polyaniliinia dispergoimalla ensin dodekyylibentseenisulfonihappoa douppausaineeksi vesifaasiin, lisäämällä tähän kuituja kuitususpension muodostamiseksi, sekoittamalla kuitu-
suspensioon aniliinia aniliinin ja douppausaineen suolan muodostamiseksi sekä lisäämällä
20 sitten polymerointikatalyyttia ja nostamalla suspension lämpötilaa polyaniliinin tuottamiseksi ja kiinnittämiseksi kuituihin.

(57) Tiivistelmä:

Menetelmä kuitukoostumuksen valmistamiseksi, joka koostumus sisältää ensimmäisen komponentin, joka käsittää kasviperäisiä kuituja, ja toisen komponentin, joka koostuu synteettisestä, sähköä johtavasta polymeeristä. Menetelmän mukaan kasviperäiset kuidut käsittävät huokoisia, irrallisia ja erillisiä kuituja, sähköä johtavana polymeerinä käytetään itsenäisesti sähköä johtavaa polymeeriä, joka on doupattu varauksenkuljettajien aikaansaamiseksi polymeerimateriaaliin, jolloin synteettinen polymeeri tuotetaan in situ -polymeroinnilla kuitujen sisällä ja niiden pinnalla. Douppausaineena käytetään orgaanista sulfonihappoa, jonka annetaan imeytyä kuituihin vesipitoisessa väliaineessa, minkä jälkeen polymeeriä vastaava monomeeri saatetaan kosketuksiin kuitujen kanssa ja polymeroidaan. Keksinnön ansiosta sähköä johtavat polymeerit kiinnittyvät kuituihin niin voimakkaasti, etteivät ne ole oleellisesti poistävissä vedellä.

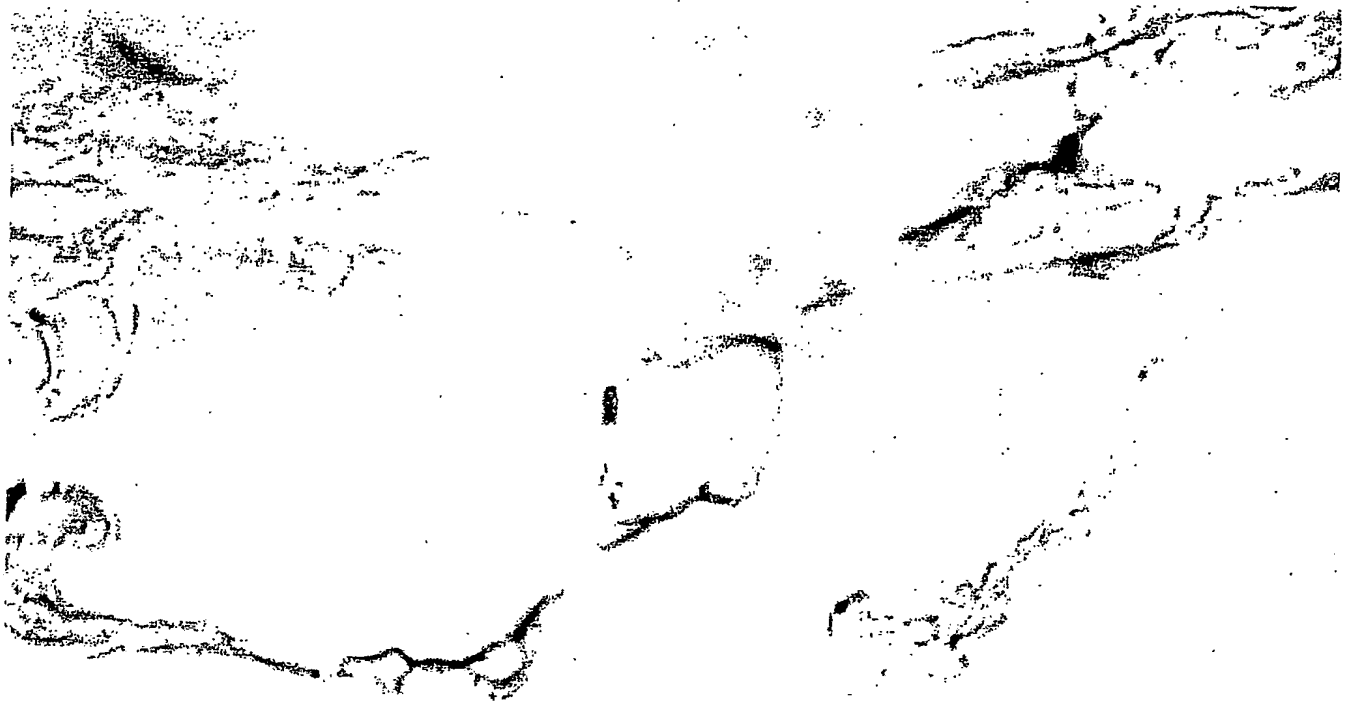
L4



Fig. 1



Fig. 2



200 mm

Fig. 3

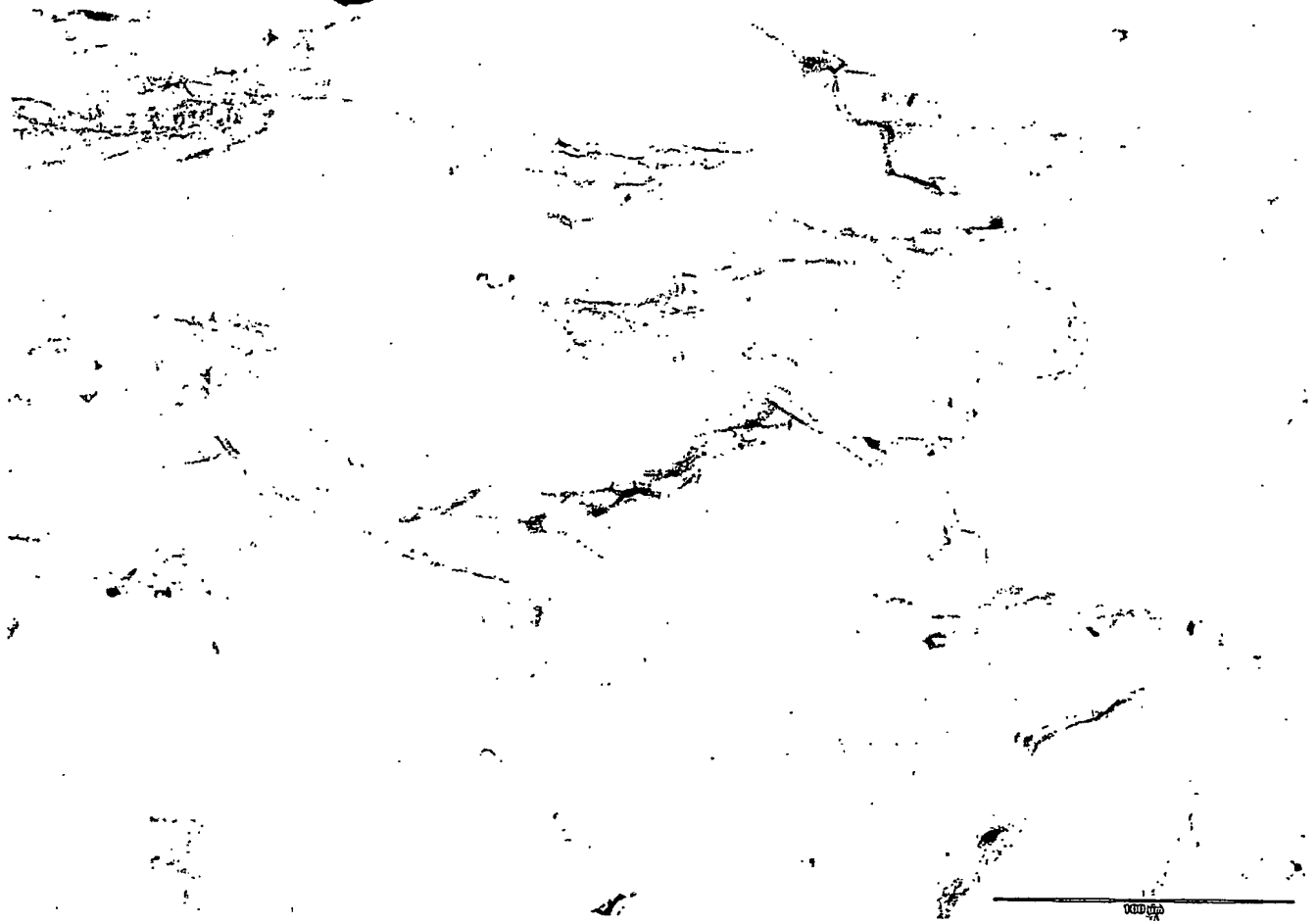


Fig. 4



Fig. 5



30 µm

Fig. 6

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.